



Etude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser : mécanismes physico-chimiques et relations microstructures/propriétés

Stephane Dupin

► To cite this version:

Stephane Dupin. Etude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser : mécanismes physico-chimiques et relations microstructures/propriétés. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0062 . tel-00782461

HAL Id: tel-00782461

<https://theses.hal.science/tel-00782461>

Submitted on 29 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Etude fondamentale de la transformation du polyamide 12 par frittage laser : mécanismes physico-chimiques et relations microstructures/propriétés

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux polymères

Par
Stéphane DUPIN

Soutenue le 05 juillet 2012 devant la Commission d'examen

Jury MM.

C. BARRES	Maître de Conférences	Examinatrice
J. Y. CHARMEAU	Professeur	Directeur de thèse
R. FULCHIRON	Maître de Conférences	Examineur
O. LAME	Maître de Conférences	Invité
J. M. LEFEBVRE	Directeur de recherche	Rapporteur
P. MOGNOL	Professeur	Examineur
G. REGNIER	Professeur	Rapporteur

Laboratoire de recherche

Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223
INSA de Lyon, Bâtiment Jules Verne, 3ème étage
17 avenue Jean Capelle
69621 VILLEURBANNE CEDEX, France

Résumé

Les procédés de fabrication additive permettent, à partir d'un fichier de CAO, la fabrication de pièces complexes sans outillage, dans des délais de développement très courts et avec une grande flexibilité. Parmi les procédés de fabrication additive employés avec les polymères, le frittage laser de poudre vient en tête, car il permet d'obtenir des pièces avec de bonnes propriétés mécaniques. Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude et la compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués lors du procédé de frittage laser de poudres de polyamide 12.

Au cours du procédé de frittage laser de nombreux paramètres interviennent. Ainsi l'énergie fournie à la poudre par l'intermédiaire du rayon laser dépend de la puissance de celui-ci, de la vitesse de balayage et de l'espacement entre deux balayages successifs. De plus, le matériau subit un cycle thermique sévère : avant d'être frittée, la poudre est préchauffée. Puis, dans le bac de fabrication, la poudre non frittée ainsi que les pièces séjournent pendant toute la durée de la fabrication à des températures élevées. Cette histoire thermique entraîne un vieillissement et donc une modification des propriétés de la poudre ce qui complique sa réutilisation. L'influence de ces différents paramètres sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces finales a été mise en évidence. De plus l'utilisation de différentes poudres de polyamide 12 a permis l'identification des paramètres-clés de la matière vis-à-vis des mécanismes impliqués dans le procédé et des propriétés finales des pièces.

Le frittage laser des polymères semi-cristallins est régi par plusieurs mécanismes fondamentaux : la fusion des particules de poudre, l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires aux interfaces, la coalescence des particules fondues, la densification et enfin la cristallisation. L'étude et la modélisation de la cristallisation ont été effectuées pour l'un des polyamides 12 employés au cours de cette thèse. De ce traitement théorique ont pu être déduits les temps de maintien du polymère à l'état fondu au cours du procédé. Dans une seconde phase, des analyses rhéologiques menées dans le cadre de la viscoélasticité linéaires des polymères à l'état fondu ont permis de déduire les temps d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires. Par ailleurs, le processus de coalescence des particules de poudres à l'état fondu a été suivi expérimentalement et modélisé pour différentes températures. Ces temps ont été confrontés à la durée de maintien du polymère à l'état fondu et ont permis de confirmer la bonne consolidation obtenue lors du frittage du polyamide 12.

En conclusion, ce travail contribue à la compréhension des différents mécanismes physico-chimiques intervenant au cours du frittage laser : il permet d'explicitier de façon assez approfondie les relations entre les propriétés des poudres, les paramètres du procédé et les propriétés finales des pièces. De nombreuses préconisations relatives à l'optimisation des propriétés des poudres pourront être déduites de ce travail dans la perspective du développement de nouveaux matériaux adaptés à ce procédé.

MOTS-CLES : Polyamide 12, frittage laser, microstructure, tomographie aux rayons X, cristallisation

Abstract

Additive processing technologies are aimed at manufacturing parts directly from a computer-aided design (CAD) file, without the need for tooling. Therefore flexibility of production increases and manufacturing of small to mid-size series of very complex or even customized parts becomes possible within reduced development time and expenses. Because of the good mechanical properties obtained in the parts, the most commonly used among additive technologies for polymers is laser sintering (LS). The objective of this work is to contribute to a better understanding of the different physical mechanisms involved during laser sintering of polyamide 12 powders.

Many operating variables impact the laser sintering process. Especially, the energy supplied to the powder with the laser beam depends on its power, its displacement velocity and the scan spacing. Moreover, the polymer material undergoes a quite severe thermal treatment : before its sintering, the powder is preheated, then in the build tank the sintered parts and the un-sintered surrounding powder remain until the end of the job at elevated temperatures. This thermal history induces ageing, which modifies some powder features and hinders its future reuse. The influence of the parameters mentioned above on the part microstructure and mechanical properties was investigated. Moreover the use of different polyamide 12 powders enabled to identify the key material characteristics towards the physical processes involved in LS and towards the final properties of parts.

The laser sintering of semi-crystalline polymers is governed by several fundamental mechanisms: melting of particles, interdiffusion of macromolecular chains at interfaces, coalescence of molten particles, then densification and finally crystallisation. The study and modelling of crystallisation were carried out with one of the PA12 powders used in the first part of this work. From this modelling, the time during which the polymer remains in the molten state during the process was estimated. Next, a rheological analysis made within the framework of linear viscoelasticity of polymer melts allowed to compute the interdiffusion time of the macromolecular chains. Moreover, the coalescence process of molten particles was observed at different temperatures and modeled. The characteristic times thus estimated for these physical processes were opposed to the time during which the polymer remains in the molten state and confirmed the good consolidation obtained by laser sintering of polyamide 12.

In conclusion this work contributes to understand the different physico-chemical mechanisms involved during polymer laser sintering by specifying the relations between powder parameters, process variables and final properties of parts. Many recommendations for the optimisation of powder properties can be derived from this work for the purpose of developing new polymeric materials adapted to this process.

Keywords: Polyamide 12, laser sintering, microstructure, X-Ray tomography, crystallisation

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet **Calypso** qui a bénéficié d'un financement FUI. Je tiens donc à remercier la **région Rhône Alpes** et le **ministère de l'enseignement et de la recherche** pour leur financement. Mes remerciements vont également aux différents partenaires du projet, en espérant que cette étude apportera des connaissances utiles dans la réalisation de leurs travaux.

De nombreuses personnes ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, je profite donc de cette espace de liberté qui m'est donné pour les remercier particulièrement :

- Les professeurs **Jean-François Gérard** et **Etienne Fleury**, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, ainsi que pour les différents conseils qu'ils m'ont prodigué.
- Mes encadrants **Jean-Yves Charneau**, **Olivier Lame** et **Claire Barres**, leur disponibilité, leurs connaissances qu'ils m'ont fait partager ainsi que l'indépendance qu'ils m'ont donné ont permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions. Je remercie tout particulièrement Claire pour son suivi au quotidien et son aide lors de la période de rédaction.
- **Gilles Régnier** et **Jean-Marc Lefebvre**, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse en acceptant d'en être les rapporteurs.
- **René Fulchiron** et **Pascal Mognol**, pour avoir accepté de participer au jury en qualité d'examineur et de président respectivement.
- **M'hamed Boutaous**, qui m'a permis d'utiliser la DSC Pyris Diamond du CETHIL et qui m'a bien aidé pour mener à bien les études sur la modélisation de la cristallisation et surtout de la coalescence.
- **René Fulchiron**, pour son expertise dans le domaine de la cristallisation des polymères qu'il m'a fait partager.
- **Jérôme Adrien**, grâce à qui j'ai pu effectuer les mesures par tomographie aux rayons X et dont les connaissances dans le domaine m'ont été indispensables.
- Toutes les personnes impliquées dans le projet Calypso et qui ont collaboré à ce travail :
 - **Amir**, pour son aide dans la création de certaines pièces.
 - **Raphael Morin** et **Claire Breneur** de la plateforme technologique ID Pro avec qui j'ai pu réaliser une grande partie des essais de frittage laser.
 - La société **Resmed**, par l'intermédiaire de **Yann Palomino** et **Ludovic Baratier**, chez qui nous avons pu réaliser des essais de frittage sur une seconde machine et qui nous a fourni un lot de poudre PA 2200.
 - **Olivier Coulet** de la société **Exceltec** qui a fourni un lot de poudre Innov PA et dont l'expertise dans le domaine du frittage laser des polymères m'a été précieuse.
 - Et enfin les différents membres des sociétés **Arkema** et **Rhodia** avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et d'échanger lors de différentes réunions.

▪ **Tous les membres de l'IMP@INSA** qui m'ont aidé dans la réalisation des différents essais, et plus particulièrement **Guilhem** pour les essais mécaniques ainsi que **Charlène** et **Antoniya** que j'ai suivi lors de leur projet de fin d'étude et qui ont contribué au résultat final. Mes remerciements vont également à **Malou** et **Isabelle** pour leur aide dans toutes les démarches administratives.

▪ **Toutes les personnes que j'ai côtoyées à l'IMP** et qui ont rendu si agréable ces trois années grâce à leur bonne humeur et à tous les bons moments passés avec eux en dehors du cadre du laboratoire (c'est-à-dire le plus souvent sur une des péniches des quais du Rhône...). Pour ne pas faire de jaloux je ne citerai que mes anciens co-bureau : **Morgan**, ancien chef du bureau, qui a facilité mon intégration au laboratoire, **Emilie**, qui même depuis l'Australie trouve le moyen de m'apprendre des ragots sur l'IMP, **Alexia**, parce qu'être deux à rédiger au même moment rend l'expérience bien plus facile à endurer, et **Grégoire** ; ici s'achève notre cursus en commun, que de chemin parcouru (au propre comme au figuré) depuis la licence chimie à Paul Sab...

▪ Enfin **ma famille** qui m'a toujours encouragée durant toutes ces années d'étude et bien sûr **Julie** pour son soutien tout au long de cette période ainsi que toutes les autres choses qu'elle m'apporte au quotidien.

INTRODUCTION GENERALE	5
PARTIE A : relation entre les paramètres du procédé, les propriétés des poudres et les propriétés finales des pièces	13
I. Introduction de la partie A	15
II. Etat de l'art sur le procédé de frittage laser	16
II.1. Introduction	16
II.2. Le frittage laser	16
II.3. Les différents paramètres du procédé de frittage laser de poudres polymères	18
II.3.1. Les températures de préchauffage	18
II.3.2. Influence des températures de préchauffage sur les propriétés des pièces	20
II.3.3. Influence des paramètres du laser	21
II.3.4. Autres paramètres	22
II.3.4.1. L'épaisseur des couches étalées	22
II.3.4.2. L'orientation des pièces dans le bac de fabrication	23
II.3.4.3. Le délai entre deux balayages successifs	23
II.4. Caractéristiques des poudres de polymères utilisées en frittage laser	24
II.4.1. Granulométrie et morphologie des particules	24
II.4.1.1. Influence sur la densité du lit de poudre	24
II.4.1.2. Influence sur la coulabilité	29
II.4.1.3. Influence sur les propriétés des pièces frittées	32
II.4.2. Frittage des polymères semi-cristallins	33
II.4.3. Frittage des polymères amorphes	35
II.5. Microstructure des pièces frittées	36
II.6. Problème de la réutilisation des poudres	39
II.7. Poudre composite	40
II.8. Les mécanismes de dégradation des polyamides	41
II.8.1. Dégradation thermique	41
II.8.2. La thermo-oxydation des polyamides aliphatiques	43
II.8.3. La post-condensation des polyamides	45
II.9. Conclusion de l'état de l'art sur le procédé de frittage laser	48
III. Caractérisation des poudres	49
III.1. Analyse granulométrique	49
III.2. Analyse de forme	50
III.2.1. Par imagerie en MEB	50
III.2.2. Analyse de forme par analyse d'image	52
III.3. Coulabilité et densités apparentes	53
III.4. Mesure de densité des matériaux par pycnométrie à l'hélium	55
III.5. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	55
III.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	56

III.7. Conclusion sur la caractérisation des poudres	58
IV Fabrication et caractérisation des pièces frittées	59
IV.1 Méthode de fabrication des pièces frittées	59
IV.2. Méthodes de caractérisation des pièces frittées	60
IV.2.1. Mesure de densité des pièces	60
IV.2.2. Analyse par tomographie aux rayons X	61
IV.2.3. Analyse de la microstructure par microscopie optique	64
IV.2.4. DSC	64
IV.2.5. Mesure des propriétés mécaniques	64
V. Etude expérimentale : influence des paramètres du procédé	65
V.1. Influence de l'énergie fournie par le laser	65
V.1.1. Mesure de densité des pièces	65
V.1.2. Analyse par tomographie au rayons X	66
V.1.3. Mesure du taux de cristallinité	71
V.1.4. Analyse de la microstructure par microscopie optique et électronique	75
V.1.5. Mesure des propriétés mécaniques	79
V.2. Influence de la température de préchauffage	82
V.2.1. Mesure de densité des pièces	83
V.2.2. Analyse par tomographie au rayons X	84
V.2.3. Mesure du taux de cristallinité	86
V.2.4. Analyse de la microstructure par microscopie optique	88
V.2.5. Mesure des propriétés mécaniques	89
V.3. Discussion autour des mécanismes de formation de la porosité	90
V.4. Conclusion	94
VI. Influence du recyclage des poudres sur le procédé de frittage laser	96
VI.1. Evolution des propriétés physico-chimiques d'une poudre de polyamide 12 au cours du vieillissement thermique	96
VI.1.1. Etude qualitative de la dégradation du PA 2200	96
VI.1.2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique	98
VI.1.3. Evolution des propriétés thermiques	101
VI.2. Evolution des propriétés des pièces frittées en PA 2200 lors des réutilisations	105
VI.2.1. Vieillissement de la poudre PA 2200 en machine	105
VI.2.2. Evolution de la porosité des pièces frittées	106
VI.2.3. Evolution de la fraction recristallisée ainsi que du taux de cristallinité	110
VI.2.4. Evolution de la masse molaire viscosimétrique des pièces frittées	111
VI.2.5. Evolution des propriétés mécaniques	113
VI.2.6. Evolution des propriétés dimensionnelles	115
VI.3. conclusion	118
VII. Conclusion de la partie A	120

PARTIE B : étude et compréhension des mécanismes intervenant lors du frittage	123
I. Introduction de la partie B	125
II. Etude bibliographique	126
II.1. Cinétique de cristallisation du polyamide 12	126
II.1.1. Les différentes phases cristallines du polyamide 12	126
II.1.2. Généralité sur la cristallisation des polymères	130
II.1.3. La germination-croissance	132
II.1.3.1. La germination	133
II.1.3.2. La croissance	134
II.1.4. Les principaux modèles de la cinétique de cristallisation des polymères	137
II.1.4.1. Cristallisation isotherme	137
II.1.4.2. Cristallisation non isotherme	139
II.2. Diffusion des chaînes macromoléculaires dans les polymères thermoplastiques	140
II.2.1. Modèle de Rouse	141
II.2.2. Modèle de la reptation	142
II.2.3. Les différentes relaxations	143
II.3. Influence de la masse molaire sur les propriétés viscoélastiques	144
II.4. Influence de la polydispersité sur les propriétés viscoélastiques	145
II.5 La coalescence des polymères fondus	146
II.6. Conclusion de l'étude bibliographique	149
III. Caractérisation et modélisation de la cristallisation d'une poudre de polyamide 12 de référence	150
III.1. Structure cristalline de l'Innov PA	150
III.2. Techniques expérimentales	151
III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	151
III.2.2. Microscopie optique	152
III.3. Cristallisation du polyamide 12	153
III.3.1. Cristallisation isotherme	153
III.3.2. Cristallisation à vitesse de refroidissement constante	160
III.4. Construction des diagrammes TTT relatifs à la cristallisation du polyamide 12	169
III.5. Conclusion	172
IV. Le phénomène de consolidation au cours du frittage laser du polyamide 12	173
IV.1. Etude expérimentale : temps de relaxation du polyamide 12	173
IV.1.1. Analyses viscosimétriques dans la zone terminale	174
IV.1.2. Détermination de la stabilité thermique et du domaine linéaire	175
IV.1.3. Détermination des temps de relaxation caractéristiques de la zone terminale	176
IV.1.3.1. Evolution de G' et G'' avec la fréquence	177
IV.1.3.2. Représentation de Cole-Cole	179

IV.1.3.3. Evaluation de la viscosité à cisaillement nul et temps de relaxation de Carreau	180
IV.1.4. Comparaison entre les temps d'interdiffusion et la durée de mise en forme du polymère lors du procédé	182
IV.2. Etude et modélisation de la coalescence de grains de polyamide 12 fondu	183
IV.2.1. Détermination de l'énergie de surface	183
IV.2.2. Mesure et calcul du temps de coalescence	185
IV.2.2.1. Partie expérimentale	185
IV.2.2.2. Modélisation	186
IV.2.2.3. Résultats	187
IV.3. Conclusion	190
V. Conclusion de la partie B	191
CONCLUSION GENERALE	193
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201

INTRODUCTION GENERALE

La recherche est un processus sans fin dont on ne peut jamais dire comment il évoluera. L'imprévisible est dans la nature même de la science.

François Jacob

Introduction générale

Le secteur de la transformation des matières plastiques est en croissance au niveau mondial depuis sa création au milieu du XXème siècle. Mais dans une société en pleine mondialisation et dans un contexte économique peu favorable, l'industrie de la plasturgie en France connaît depuis quelques années un ralentissement inédit. Par conséquent, face à la forte concurrence notamment des pays de l'Est et du Sud-est asiatique, le maintien de la production en France doit passer par la création de valeur ajoutée. Pour permettre la croissance de cette valeur ajoutée les entreprises de transformation doivent s'enrichir de nouvelles compétences non maîtrisées par les pays en développement.

L'acquisition de ces nouvelles compétences passe par la recherche et le développement. Actuellement, les efforts de l'industrie de la plasturgie dans ce domaine sont concentrés sur le développement de nouveaux procédés de transformation. Ces nouveaux procédés permettront par la suite aux plasturgistes de se positionner sur le marché des pièces à haute valeur ajoutée et de haute technicité.

Les procédés de **fabrication additive** s'inscrivent tout à fait dans cette optique de production de pièces à haute valeur ajoutée. En effet, ils permettent la production de **pièces complexes** dans des **délais de développement très courts** et avec une grande **flexibilité**. Leur principe consiste en la **fabrication directe** de pièces (donc sans passer par un moule), couche par couche, à partir d'un fichier de **CAO**. Ce mode de fabrication permet l'obtention de pièces dans des délais extrêmement réduits et ce quelle que soit leur complexité. Plusieurs techniques de fabrication additive existent, les plus usitées dans le domaine de la plasturgie étant la stéréolithographie, le dépôt de fil fondu et le **frittage laser**. Ces techniques ont émergé à la fin des années 80 et depuis le nombre de machines vendues chaque année augmente de manière exponentielle, comme le montre la Figure 1.

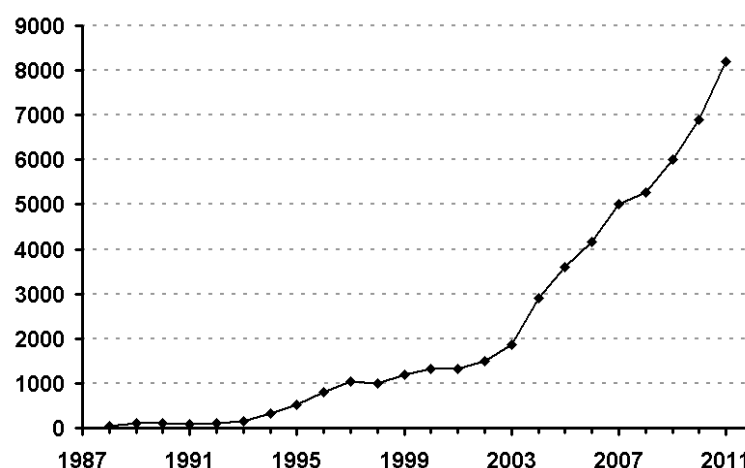


Figure 1 : Nombre de machines de fabrication additive vendues par année dans le monde [Wholers 2010], les valeurs pour 2010 et 2011 sont des prévisions

Les caractéristiques précitées des procédés de fabrication additive leur permettent de se positionner sur des marchés de niches pour lesquelles ils bénéficient d'atouts incontestables par rapport aux procédés plus traditionnels. Si historiquement ils ont tout d'abord servi à la fabrication de prototypes uniquement¹, certains d'entre eux, et particulièrement le frittage laser, ont rapidement permis la fabrication de **pièces fonctionnelles**, créant ainsi un nouveau concept : la **fabrication rapide**. Ainsi, ces procédés s'avèrent rentables dans plusieurs situations :

- Pour la fabrication de pièces en petite et moyenne série, pour lesquelles le coût de fabrication d'un moule aurait un impact important sur le coût final des pièces.
- Pour la fabrication de pièces à géométrie complexe ou assemblées non réalisables par les procédés traditionnels.
- Pour la fabrication de pièces personnalisées donc uniques par définition.

Par conséquent, différents secteurs d'activité sont concernés par la fabrication rapide, tels que l'aéronautique, le médical (ou le paramédical) ou encore le design. La Figure 2 présente deux types d'applications représentatives de l'intérêt des techniques de fabrication rapide et notamment du frittage laser de **poudre de polyamide**. La Figure 2.a présente une orthèse commercialisée par la société ResMed, utilisée pour le traitement de l'apnée du sommeil. Elle est personnalisée pour chaque patient puisque fabriquée à partir du scanner en trois dimensions d'un moulage dentaire. La Figure 2.b présente un vélo fabriqué par la société EADS à Bristol, illustrant l'intérêt que porte cette société à ce procédé.

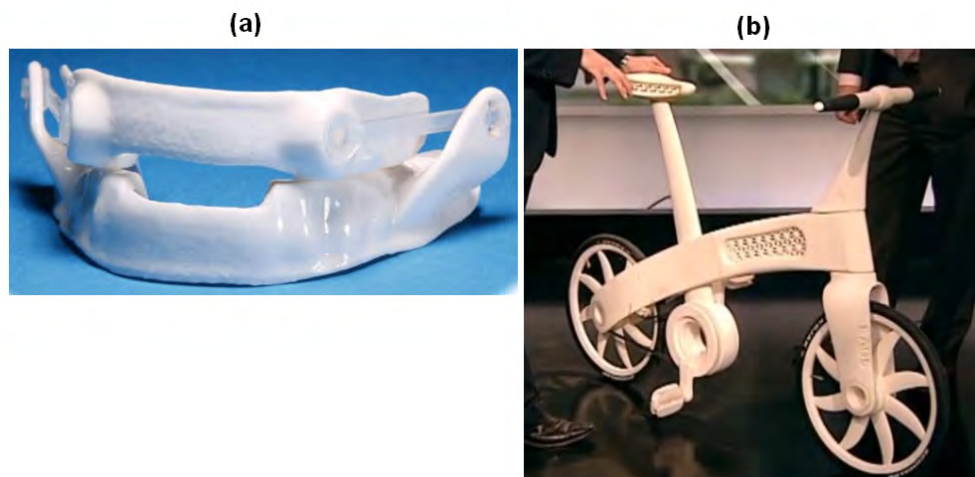


Figure 2 : Exemples d'applications du procédé de frittage laser de poudre polymère, (a) orthèse commercialisée par la société ResMed, (b) vélo fritté par la société EADS servant de vitrine aux potentiels de ce procédé dans le domaine de l'aéronautique ²

¹ Cette application historique explique pourquoi on parle également de techniques de prototypage rapide pour décrire les procédés de fabrications additives.

² Information issue du communiqué de presse d'EADS accompagnant la présentation de cet objet en mars 2011.

De par la gamme des matériaux disponibles (métaux, céramique et polymère) ainsi que des bonnes propriétés mécaniques obtenues, le frittage laser est le procédé de fabrication rapide le plus utilisé. Cela dit, de nombreux verrous technologiques s'opposent encore à son développement. En effet, dans le domaine de la plasturgie et pour un usage en fabrication directe, peu de polymères sont disponibles, essentiellement les **polyamides 11 et 12**. De plus, si les propriétés mécaniques des pièces obtenues sont globalement satisfaisantes, celles-ci restent très **peu ductiles** comparées aux pièces injectées. Enfin, l'aspect de surface rugueux des pièces peut également être rédhibitoire pour certaines applications.

C'est dans ce contexte que le projet **Calypso** a été initié. En effet, ce projet a pour objectif le développement du frittage laser de poudres polymères vers la fabrication rapide de pièces « **bonnes propriétés** », en petites et moyennes séries. Pour atteindre cet objectif, le projet est constitué de trois volets distincts : **conception**, **matériaux**, et **procédé**, ce qui permet de prendre en compte toute la chaîne de valeur. Le projet, co-labellisé par les pôles de compétitivités **Plastipolis** et **Axelera** et qui bénéficie d'un financement **FUI**, regroupe des experts dans les différentes phases du projet. Ainsi, les sociétés **Rhodia**, **Arkema** et **Exceltec** se positionnent sur la partie matériaux grâce à leur expertise dans le domaine de la synthèse, la production et la formulation des poudres, et les sociétés et plateforme technologique **Resmed**, **Albea** et **IdPro** se positionnent quant à elles sur les parties conception de pièces et procédé. L'**INSA** est impliqué dans tous les domaines de ce projet sur par l'intermédiaire de deux thèses, l'une orientée matériaux (dont fait l'objet ce manuscrit) et la seconde orientée procédé. Un autre partenaire académique, le **SERAM**, intervient dans l'analyse des impacts environnementaux de ces nouvelles poudres polymères et du procédé.

On peut donc distinguer trois objectifs principaux au projet Calypso:

- Le développement de nouvelles poudres plus performantes, capables d'augmenter l'offre sur le marché de matériaux à propriétés spécifiques.
- L'analyse des procédés de frittage laser et infra-rouge afin de les rendre compatibles avec les contraintes de la fabrication en série.
- La compréhension des relations structure-propriétés pour la maîtrise des propriétés finales.

Ce travail de thèse a pour objectif **la compréhension des différents phénomènes intervenant lors du procédé de frittage du polyamide 12**. Dans cette optique, une étude sur l'influence des différents paramètres opératoires du procédé et des caractéristiques des poudres sur ces phénomènes a été entreprise. Les mécanismes principaux intervenant lors du frittage laser d'une poudre de polymère semi-cristallin sont : **la fusion, l'interpénétration des chaînes macromoléculaires, la coalescence des grains et la cristallisation**. Par conséquent, les poudres polymères doivent répondre à un certain nombre de critères afin que ces différentes étapes se produisent de façon optimale au cours du procédé. De plus, le procédé lui-même exige des propriétés de poudres bien spécifiques pour qu'elles puissent être utilisées. Les principales caractéristiques physico-chimiques des poudres jouant un rôle lors de leur mise en forme sont :

- La morphologie et la granulométrie de la poudre qui ont une influence sur la coulabilité de la poudre et donc jouent un rôle au moment de l'étalement de celle-ci.
- La viscosité à l'état fondu, la tension de surface et la taille des grains qui ont un impact sur la vitesse de coalescence et sur la densification des pièces.
- Les comportements à la fusion et à la cristallisation qui jouent notamment un rôle sur la distorsion des pièces au moment de leur fabrication et influencent les propriétés physiques au travers de la cristallinité.

Afin de comprendre l'impact réel de ces paramètres « matériaux » ainsi que ceux impliqués par le procédé sur les propriétés finales des pièces et leur microstructure, plusieurs poudres commerciales ont été étudiées aux cours de nos travaux. L'objectif à terme étant **d'identifier les facteurs clés intervenant au cours du frittage** et donc de faciliter le développement de nouveaux matériaux. Ainsi, ces nouveaux matériaux permettront au procédé de frittage laser et à certains partenaires du projet l'accès à de nouveaux marchés.

Ce mémoire se compose de **deux parties** :

La première partie sera consacrée à étudier l'influence des différents paramètres des matériaux et du procédé sur la microstructure des pièces frittées. Ainsi, dans un premier temps, un état de l'art sur le procédé de frittage laser sera dressé. Dans celui-ci, le principe du procédé sera rappelé et les paramètres (matériaux et procédé) ayant un impact sur les propriétés des pièces seront présentés. L'influence de ces paramètres sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces sera décrite en exposant plusieurs études antérieures. Finalement les mécanismes de dégradation thermique du polyamide 12 seront détaillés.

Suite à cet état de l'art une caractérisation des matériaux choisis pour notre étude sera présentée, en mettant l'accent sur les propriétés les plus susceptibles d'influencer les propriétés finales des pièces. Ces matériaux vont ensuite servir à la fabrication de pièces en faisant varier plusieurs paramètres du procédé. La microstructure ainsi que les propriétés mécaniques de ces pièces seront ensuite caractérisées. Les résultats obtenus permettront de mettre en avant les mécanismes impliqués lors du frittage, ainsi que l'influence des paramètres du procédé et des matériaux sur ceux-ci.

Enfin, l'impact du vieillissement des poudres au fil de leur réutilisation sera étudié. Pour cette étude un même lot de poudre sera réutilisé plusieurs fois pour la fabrication de séries successives d'échantillons. L'évolution des propriétés microstructurales et mécaniques de ces séries de pièces en fonction du nombre de réutilisations sera ainsi mise en avant.

La seconde partie de ce manuscrit sera consacrée à la compréhension des mécanismes intervenant lors du frittage. Ainsi dans un premier temps une étude bibliographique rappellera les différents mécanismes de base de la cristallisation des polymères ainsi que les modèles associés. On rappellera également les théories sur la diffusion des chaînes macromoléculaires dans les polymères thermoplastiques. Enfin le phénomène de coalescence de particules de polymère fondu sera abordé, et le principal modèle de ce processus (Bellehumeur) sera présenté.

Cette étude bibliographique sera suivie de la caractérisation et de la modélisation de la cristallisation du polyamide 12 de référence parmi les matériaux étudiés dans la première partie. Les modèles utilisés décrivant la cristallisation isotherme et non-isotherme du polymère, permettront d'évaluer le début et la durée de la cristallisation lors du procédé de frittage laser. Ainsi, le temps de maintien du polymère à l'état fondu sera estimé.

Enfin, les phénomènes de consolidation intervenant lors du frittage seront abordés. Au cours de celui-ci, dans un premier temps ce sont les mécanismes de diffusion des chaînes macromoléculaires aux interfaces des grains fondus qui permettent la consolidation des pièces. Les temps caractéristiques associés à ces mécanismes seront déduits des mesures rhéologiques effectuées. Dans un second temps, la consolidation se fait par l'intermédiaire de la coalescence. Ainsi, la durée de coalescence des grains de poudre sera caractérisée expérimentalement et modélisée. Les temps de diffusion des chaînes et de coalescence obtenus seront ensuite confrontés à ceux estimés pour le temps de maintien du polymère à l'état fondu. Et ce, afin d'approfondir la compréhension de la consolidation observée au travers des propriétés mécaniques.

A la suite des conclusions sur ce travail, les perspectives nombreuses qu'il ouvre, tant en termes de recherche fondamentale qu'applicative, seront exposées.

PARTIE A : relation entre les paramètres du procédé, les propriétés des poudres et les propriétés finales des pièces

*Les machines un jour pourront résoudre tous
les problèmes, mais jamais aucune d'entre
elles ne pourra en poser un !*

Albert Einstein

Partie A : relation entre les paramètres du procédé, les propriétés des poudres et les propriétés finales des pièces

I. Introduction de la partie A

La maîtrise et l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces frittées est un enjeu majeur pour permettre le développement du procédé de frittage laser et, compte tenu des atouts de celui-ci (flexibilité, investissement faible...) d'imposer cet outil issu de prototypage rapide comme un procédé de fabrication à part entière. Ces propriétés mécaniques dépendent fortement de la microstructure des pièces notamment de la porosité résiduelle ainsi que du taux de cristallinité [Zarringhalam 2007, Caulfield 2007]. Au cours du procédé de nombreuses variables opératives peuvent être ajustées afin d'obtenir des pièces aux propriétés optimales. Ces paramètres vont avoir une influence importante sur la microstructure des pièces frittées [Majewski 2008, Tontowi 2001, Zarringhalam 2006]. De plus, les propriétés physico-chimiques des poudres utilisées ainsi que leurs caractéristiques morphologiques et granulométriques ont également un fort impact [Kruth 2007].

Les objectifs de la partie A sont donc de :

- Caractériser les propriétés physiques et chimiques des trois poudres commerciales utilisées au cours de cette étude.
- Etudier l'influence de plusieurs paramètres du procédé sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces obtenues avec ces trois poudres.
- Comprendre les mécanismes intervenant dans la formation de la microstructure des pièces.
- En déduire des préconisations quant aux paramètres du procédé à contrôler et aux caractéristiques des poudres à privilégier lors de leur développement.

II. Etat de l'art sur le procédé de frittage laser

II.1. Introduction

Le frittage laser fait partie de la famille des procédés de fabrication additive (par ajout de matière couche par couche). Ceux-ci permettent la fabrication directe de pièces sans outillage à partir de leur définition informatique en trois dimensions dans un fichier de type CAO. Chaque objet est virtuellement découpé en sections parallèles (cf. Figure A.1). Ces procédés ont, par rapport aux techniques soustractives une flexibilité et une rapidité incomparables ; de plus, ils permettent la fabrication de pièces à géométrie complexe aussi simplement et rapidement que des pièces de formes basiques telles qu'un cube ou un cylindre. Ces techniques, souvent réduites au prototypage, connaissent actuellement un certain développement pour devenir des techniques de production de petites et moyennes séries. Cela dit, nombre de limitations en termes de propriétés mécaniques, d'aspect de surface ou de précision dimensionnelle restent encore rédhibitoires pour un passage vers la fabrication directe en série. Parmi les principales techniques de fabrication additive, citons :

- La stéréolithographie, considérée comme le procédé fondateur dans le domaine (première machine commercialisée par 3D Systems en 1987), qui consiste à initier la réaction de réticulation dans une couche de résine photosensible à l'aide d'un laser UV balayant la section correspondante.
- Le dépôt de fil fondu (FDM),
- Les techniques de fusion ou d'agglomération de poudres, dont fait partie le frittage laser.

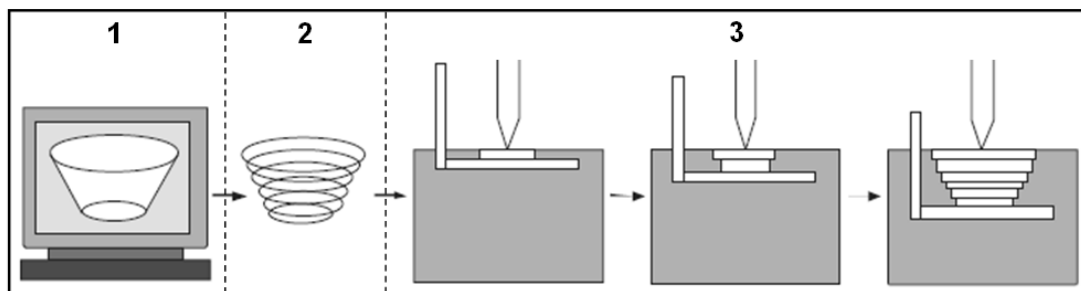


Figure A.1 : Principe de la fabrication additive. 1 : dessin de la pièce en 3 dimensions, 2 : tranchage de la pièce en sections parallèles, 3 : fabrication de la pièce couche par couche

II.2. Le frittage laser

Lors du procédé de frittage laser, la pièce est fabriquée à l'aide d'un laser qui va permettre la consolidation d'une poudre polymère, céramique ou métallique par fusion (totale ou partielle) couche après couche. Le grand nombre de matériaux utilisables ainsi que l'obtention de pièces fonctionnelles sans post traitement font que ce procédé est aujourd'hui le plus utilisé

dans le domaine de la fabrication rapide. Cela dit, la précision dimensionnelle, inférieure à celle obtenue par stéréolithographie, ainsi que l'aspect de surface rugueux des pièces restent des inconvénients majeurs pour ce procédé.

Le schéma de principe d'un dispositif de frittage laser est proposé sur la Figure A.2. Le procédé se déroule en plusieurs étapes successives. Tout d'abord le lit de poudre du bac de fabrication (bac central) descend d'une hauteur correspondante à l'épaisseur d'une couche (généralement de l'ordre de 100 μm). Puis un rouleau, ou une racle, vient étaler une nouvelle couche de poudre depuis un bac de stockage vers le bac de fabrication. Enfin, le laser balaye la surface correspondante à la section de la pièce à fabriquer pour fusionner les grains de poudre. Ces trois étapes se répètent jusqu'à l'obtention de la pièce finale. Les grains qui ne sont pas soumis au rayonnement assurent le support des pièces frittées. Ainsi, la durée de fabrication d'une pièce dépend de sa hauteur, et reste quasi identique quelle que soit la quantité des pièces à fabriquer dans le volume du bac de fabrication.

A la fin de chaque fabrication, le bac de fabrication est retiré de la machine de frittage et les pièces qu'il contient sont séparées de la poudre qui remplit le reste du volume. Cette poudre peut ensuite être réutilisée pour une nouvelle fabrication, moyennant certaines précautions.

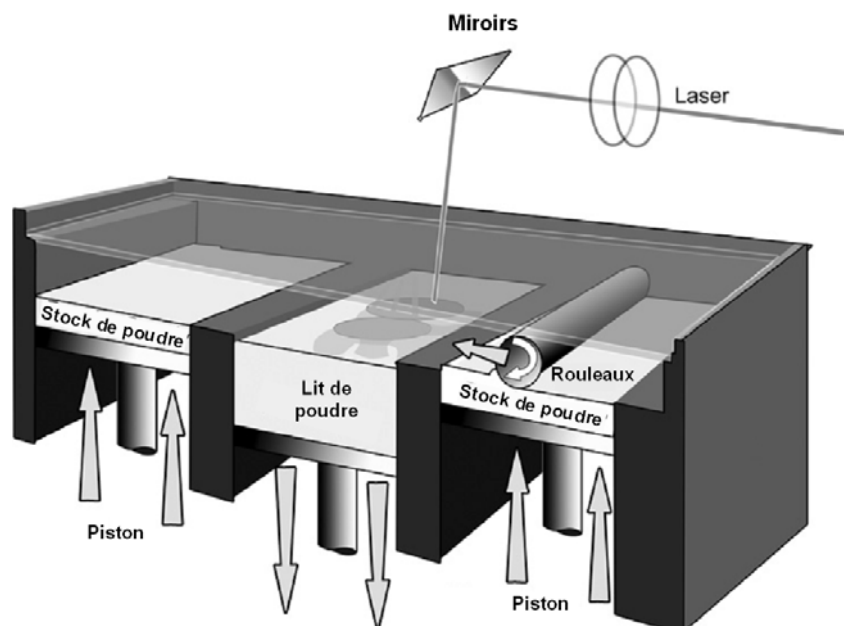


Figure A.2 : Schéma de principe du procédé de frittage laser [Majewski 2009]

Actuellement deux fabricants, 3D Systems et EOS, se partagent la quasi-totalité du marché. Ils contrôlent à la fois les machines, encore très onéreuses, et les poudres à utiliser, elles aussi vendues à un prix prohibitif³. Ces facteurs économiques et commerciaux jouent un rôle indéniable quant à la difficulté de développement de ce procédé ainsi que dans son évolution depuis une application de prototypage rapide vers la fabrication rapide.

³ Le coût d'une machine de frittage se situe autour de 200 000 à 300 000 €, et celui d'une poudre de polyamide 12 destinée à ce procédé, autour de 80€ le kilogramme.

II.3. Les différents paramètres du procédé de frittage laser de poudres polymères

Lors du procédé de frittage de nombreux paramètres machine vont avoir un impact sur les propriétés finales des pièces [Nelson 1993]. Deux types de paramètres essentiels vont intervenir :

- Les températures de préchauffage de la poudre (en lien avec les propriétés thermiques de celle-ci),
- Les propriétés du laser.

D'autres paramètres tels que l'épaisseur de la couche étalée, ou l'orientation des pièces dans le bac de fabrication auront également un impact.

II.3.1. Les températures de préchauffage

Pour pouvoir être mises en œuvre par frittage laser, les poudres de polymère doivent être préchauffées avant l'exposition au rayon laser. Les pièces frittées doivent aussi être maintenues à haute température pendant toute la durée de leur fabrication pour favoriser leur précision dimensionnelle et géométrique. Le laser n'est en fait utilisé que pour fournir la différence d'énergie nécessaire à la fusion et la cohésion des grains de poudres exposés. Ainsi, la température de préchauffage se situera juste en dessous du point de fusion pour les polymères semi-cristallins et juste en dessous de la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes.

Cette température de préchauffage est particulièrement importante dans le cas des polymères semi-cristallins. En effet, en minimisant le gradient thermique entre la pièce frittée et la poudre qui la supporte, elle va permettre de ralentir la cristallisation et donc le retrait dû à celle-ci. Ralentir ou retarder ce retrait permet ainsi d'éviter la distorsion des pièces en cours de fabrication.

La Figure A.3 présente le mode de fonctionnement d'une machine 3D Systems Sinterstation® HiQ, machine qui a servi à la majorité des études menées au cours de ce travail de thèse. Afin d'éviter la thermo-oxydation du polymère, une atmosphère inerte (azote) est maintenue à l'intérieur de la machine. Quatre températures de chauffage sont imposées à la poudre et aux pièces au cours du frittage (les températures indiquées correspondent au frittage d'un polyamide 12). La poudre est dans un premier temps préchauffée à la surface des bacs de stockage par rayonnement infra-rouge afin de réduire l'écart de température avec le bac de fabrication et d'éviter l'étalement d'une poudre « froide » directement sur le polymère à l'état liquide. Ensuite, une fois étalée, cette poudre située à la surface du bac de fabrication est de nouveau chauffée (toujours par rayonnement IR) juste en dessous de sa température de fusion ou de transition vitreuse. Enfin tout au long de la fabrication, la poudre et les pièces frittées sont maintenues à haute température (environ 150°C) dans tout le volume du bac de fabrication.

Une fois la fabrication terminée, le bac de fabrication est refroidit à température ambiante. Les fabricants de machine préconisent une durée de refroidissement au moins équivalente à la durée de fabrication des pièces.

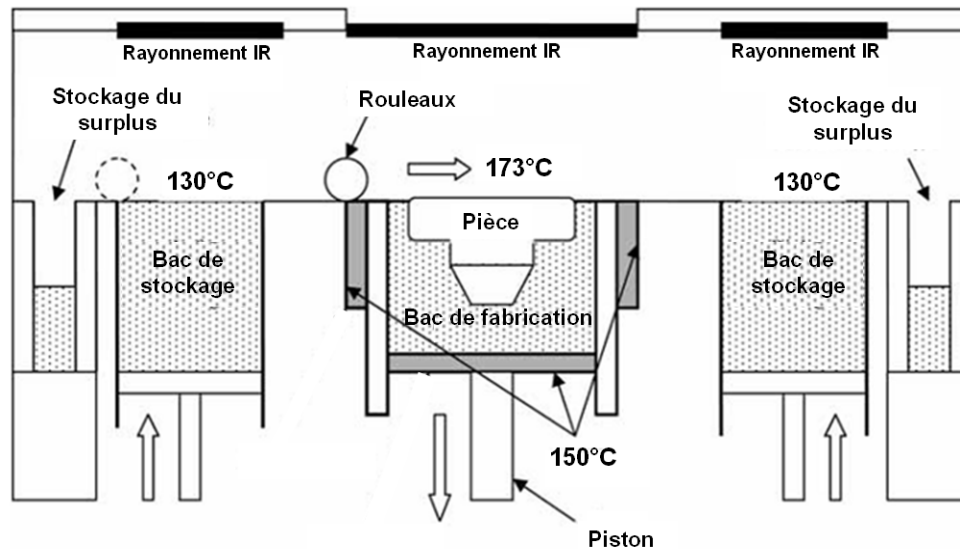


Figure A.3 : Mode de fonctionnement d'une machine de frittage 3D Systems Sinterstation® HiQ
[Pham 2008]

Deux phénomènes principaux ont lieu si les températures de chauffage sont mal réglées :

- Si les températures sont trop basses, le retrait lors du refroidissement va entraîner un gauchissement de la pièce : on parle de « curling ». Cette distorsion se traduit par une courbure au sein de la pièce, les angles et les bords de celle-ci vont lentement sortir du lit de poudre et à terme bloquer le système d'étalement.

- Si les températures sont trop élevées, les grains de poudre qui n'ont pas été exposés au laser et qui servent de support aux pièces frittées vont avoir tendance à s'agglomérer, rendant le dépoudrage des pièces difficile. De plus, les grains situés à proximité de la pièce sont susceptibles de se souder à sa surface par conduction, et ainsi de diminuer la précision dimensionnelle des pièces en augmentant leurs cotes [McAlea 1998].

Le besoin de préchauffer les poudres de polymères avant le passage du laser pose un problème quant à l'utilisation de polymères à haut point de fusion. En effet, la température maximale atteignable par les machines de frittage commerciales oscille autour de 200°C. Ainsi, des polymères tels que le PEEK ou les polyamides 6 et 6-6 ne peuvent pas être mis en forme par ce procédé actuellement. Certains utilisateurs modifient leur machine [Pohle 2007] afin qu'elles puissent atteindre des températures plus élevées mais cette solution reste risquée car elle peut entraîner la dégradation de certains composants internes. La compagnie EOS a récemment mis sur le marché une machine haute température capable de fritter du PEEK, mais son prix prohibitif (plus d'1 million d'euros) fait qu'elle n'est destinée qu'à des applications militaires ou aérospaceiales pour le moment.

II.3.2. Influence des températures de préchauffage sur les propriétés des pièces

Hormis les propriétés dimensionnelles des pièces, la densité et les propriétés mécaniques vont aussi être affectées par les différentes températures de préchauffage dans la machine.

Tontowi et Childs [Tontowi 2001] ont montré que la température du lit de poudre avait une influence sur la densité finale des pièces. Plus la température à la surface du lit de poudre augmente, plus la densité des pièces augmente. Majewski et al [Majewski 2008] ont montré qu'en élevant la température du bac de fabrication, on augmente la quantité de matière fondue au sein des pièces frittées, ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques⁴. La vitesse de refroidissement a aussi un impact sur les propriétés mécaniques. Zarringhalam [Zarringhalam 2007] a montré qu'une vitesse de refroidissement plus élevée améliorait l'élongation à rupture des pièces. L'auteur avance que cette amélioration est due à une diminution du taux de cristallinité au sein de la pièce lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

L'influence très sensible des conditions thermiques lors de la mise en œuvre pose des problèmes quant à la reproductibilité des propriétés mécaniques des pièces frittées au cours d'une même fabrication, mais aussi lors de différentes fabrications ou encore lors de fabrications issues de différentes machines. Plusieurs études ont montré que la température n'était pas uniforme sur toute la surface du bac de frittage des machines, conduisant à des différences de propriétés mécaniques entre les pièces. Goodridge et al [Goodridge 2010] ont montré que les pièces frittées au centre du lit de poudre présentaient de meilleures propriétés mécaniques, en raison de la température plus élevée dans cette zone. Leigh [Leigh 2010] a mis en évidence le manque de reproductibilité des propriétés mécaniques de pièces obtenues par frittage laser en fabriquant des échantillons avec une même poudre sur cinq machines différentes mais de modèle identique (3D Systems Sinterstation HiQ®). Aucune étude ne mentionne ce fait, mais il est certain qu'au sein du volume du bac de frittage la température n'est pas non plus uniforme. Il paraît évident que la zone située au centre du volume de celui-ci reste plus longtemps à haute température lors du refroidissement. De plus, la quantité de pièces frittées a aussi une influence sur la température du bac de fabrication, les pièces frittées ayant une température plus élevée que la poudre suite à l'exposition au laser.

La nécessité de maintenir la poudre à haute température pendant un temps très long (la durée d'une fabrication peut atteindre 24 heures) implique des risques de dégradation du matériau. Afin d'éviter la thermo-oxydation des polymères, les machines commerciales fonctionnent sous atmosphère d'azote. Cependant, un vieillissement au fil des réutilisations des poudres est observé et se traduit parfois par une augmentation de la masse molaire ou une altération des propriétés à l'écoulement des poudres. Ce processus de vieillissement sera traité plus en détail par la suite.

⁴ Cette amélioration des propriétés mécaniques est certainement liée à la diminution de la porosité dans les pièces, mais les auteurs n'ont pas mesuré la densité des pièces dans leur étude.

II.3.3. Influence des paramètres du laser

De nombreux paramètres inhérents au laser influent sur l'intensité de l'énergie fournie à la poudre lors du passage du faisceau. Les paramètres principaux sont les suivants :

- La puissance,
- La vitesse de balayage,
- Le rayon du faisceau,
- L'espacement entre deux balayages successifs.

Plusieurs études (concernant les polymères mais aussi les métaux) ont consisté à rassembler certains ou la totalité de ces paramètres en un unique paramètre appelé la densité d'énergie ED, pour en analyser l'influence sur les propriétés finales des pièces frittées [Childs 2001, Morgan 2004, Caulfield 2007, Beal 2009]. L'expression la plus utilisée pour la densité d'énergie ED est la suivante :

$$ED = \frac{P}{e * v} \quad \text{Equation A.1}$$

avec P la puissance en watts, e l'espacement en mm et v la vitesse de balayage en mm/s. La densité d'énergie a donc pour unité le J/mm².

Ainsi ED augmente lorsque la puissance augmente et que l'espacement et la vitesse de balayage diminuent. Les ordres de grandeurs sont de 0.26mm pour le diamètre du faisceau et 5 m/s pour la vitesse de balayage.

L'espacement entre deux trajectoires de balayage du laser a une influence sur l'énergie fournie à la poudre par l'intermédiaire du rayon du faisceau. La Figure A.4 montre que pour permettre le frittage de la totalité de la surface correspondant à la pièce, l'espacement ne doit pas être supérieur au diamètre du rayon laser. A l'inverse, un espacement inférieur au diamètre du rayon laser va nécessairement engendrer des zones qui subiront plusieurs expositions. Les valeurs d'espacement utilisées par défaut sur les machines, et donc recommandées par les fabricants de machine, sont toujours inférieures au diamètre du laser.

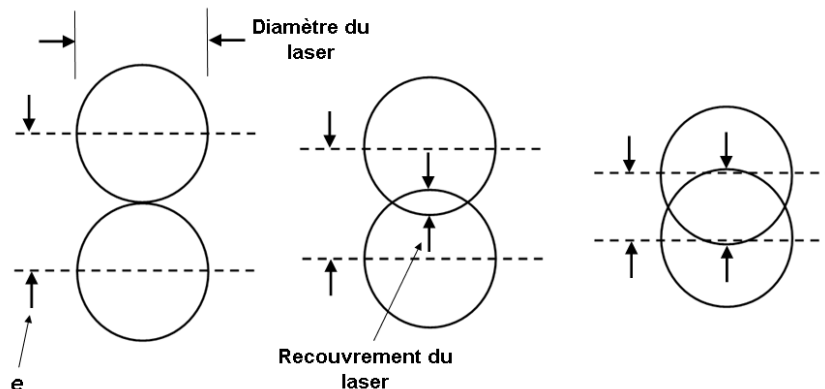


Figure A.4 : Influence de l'espacement entre chaque balayage du laser sur l'énergie fournie à la poudre

Les différentes études sur l'influence d'ED sur les propriétés des pièces frittées montrent toujours qu'une augmentation de l'énergie fournie conduit à une augmentation de la densité des pièces et donc permet d'améliorer les propriétés mécaniques. Caulfield et al [Caulfield 2007] ont fait varier la puissance du laser entre 6 W et 21 W pour la fabrication d'échantillons en polyamide 12. Ils ont observé une augmentation de la densité des pièces lorsque la puissance augmente, excepté pour une puissance de 21 W. La même observation a été faite pour le module d'Young, l'élongation à rupture ainsi que la résistance à la traction. La dégradation des propriétés observée pour la plus forte puissance serait due, d'après les auteurs, à une dégradation du matériau mais aucune analyse pouvant confirmer cette explication n'a été menée. Ho et al [Ho 2003] ont également montré que pour le polycarbonate un excès d'énergie pouvait dégrader le polymère et donc créer de la porosité supplémentaire. Enfin Caulfield et al ont montré qu'une augmentation d'ED provoquait une augmentation de la section de leurs éprouvettes de traction, en raison de la conduction thermique qui provoque la fusion de grains de poudres voisins de ceux exposés au rayon laser.

D'autres paramètres relatifs au balayage du laser peuvent également avoir une influence sur la qualité des pièces et méritent d'être cités :

- Le mode de balayage du laser :

sur les machines commerciales, le sens, l'orientation et le point de départ et d'arrivée de la trajectoire du faisceau laser est aléatoire. Ceci permet d'éviter la création de points chauds dans les pièces au fil de la fabrication [Kruth 2004]. Ainsi Senthilkumaran et al [Senthilkumaran 2009] ont montré que le sens de balayage pouvait avoir une influence sur la précision dimensionnelle des pièces.

- L'inertie des miroirs :

ils orientent le rayon laser va provoquer une accélération et une décélération au début et à la fin de chaque balayage. Cette inertie implique qu'une plus grande quantité d'énergie est fournie à la poudre en début et fin de balayage et a un impact sur la densité et la précision dimensionnelle des pièces [Senthilkumaran 2009]. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le balayage est bref. Les fabricants de machine ont réussi à contourner ce problème en coupant le faisceau du laser en début et fin de balayage. Cette option est appelée « skywriting ».

II.3.4. Autres paramètres

II.3.4.1. L'épaisseur des couches étalées

L'épaisseur des couches étalées a tout d'abord une influence directe sur la productivité des machines de frittage. En effet plus les couches sont fines plus le processus de fabrication est lent.

De plus, on a vu au paragraphe A.2.3.3 que l'énergie fournie à la surface de la poudre dépendait uniquement de paramètres relatifs au laser, mais d'un point de vue volumique, l'énergie reçue par la poudre va aussi dépendre de l'épaisseur de la couche étalée [Simchi 2006, Nakamoto 2009] ainsi qu'à la profondeur de pénétration du laser [Chung 2004]. Ainsi, pour une même densité d'énergie appliquée à la surface du lit de poudre, l'énergie fournie à

l'unité volume de matière dans chaque nouvelle couche déposée augmentera lorsque l'épaisseur de ces couches diminuera. Il paraît évident que plus l'épaisseur de la couche étalée sera grande plus il faudra fournir une énergie élevée pour permettre la fusion des grains de poudre sur toute l'épaisseur et ainsi éviter des problèmes de soudage entre les couches, qui réduiraient drastiquement les propriétés mécaniques dans la direction perpendiculaire à celles-ci.

L'épaisseur des couches a aussi une influence sur l'aspect de surface et sur la précision dimensionnelle. La Figure A.5 montre que par exemple pour un plan incliné l'aspect de surface est meilleur si l'épaisseur des couches est faible.

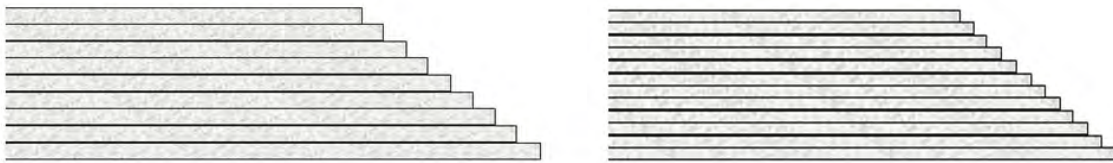


Figure A.5 : Influence de l'épaisseur des couches étalées sur l'aspect de surface des pièces

II.3.4.2. L'orientation des pièces dans le bac de fabrication

Il est bien connu que le mode de fabrication couche par couche du procédé de frittage laser induit une anisotropie des propriétés mécaniques. De nombreuses études ont montré que les propriétés mécaniques selon l'axe z perpendiculaire aux couches de poudre étaient moins bonnes que dans un plan parallèle à celles-ci [Caulfield 2007, Gibson 1997]. Cette anisotropie s'explique par une plus faible adhésion entre les grains de poudre situés à l'interface de deux couches qu'entre grains voisins dans la même couche, ces derniers recevant plus d'énergie. Ajoku et al [Ajoku 2006] ont montré qu'une anisotropie dans le plan (x, y) parallèle au lit de poudre existait également. En effet, en utilisant une machine dont la direction de balayage du laser restait parallèle à l'axe x pendant toute la fabrication, des propriétés mécaniques améliorées selon cet axe étaient obtenues par rapport à l'axe y . Les auteurs avancent que ce phénomène serait dû à une adhésion réduite entre les lignes frittées parallèlement à l'axe x , chaque ligne ayant eu le temps de refroidir avant que sa voisine soit créée par le balayage du laser et ne se soude à la précédente. Cela dit l'espacement entre chaque balayage du laser ne semble pas avoir été pris en compte lors de cette étude.

II.3.4.3. Le délai entre deux balayages successifs

Le temps d'attente entre la fin du frittage d'une couche, et l'étalement puis le frittage de la couche suivante semble avoir également un impact. Ce temps peut être imposé à la machine de frittage mais est aussi lié à la surface qui doit être balayée par le laser, et donc à la quantité de pièces frittées. D'après Goodridge et al [Goodridge 2012], lorsque ce temps augmente les propriétés mécaniques des pièces peuvent diminuer et le phénomène de « curling »

s'amplifier. Jain et al [Jain 2009] ont montré que le délai entre deux balayages successifs de deux points adjacents d'une même pièce avait aussi une influence sur la résistance à la traction. Ils ont ainsi pu déterminer un délai optimum (pour la poudre de leur étude) pour lequel la résistance à la traction était maximale.

II.4. Caractéristiques des poudres de polymères utilisées en frittage laser

L'utilisation de poudres de polymères, grâce à leur température de mise en œuvre plus basse, leur viscosité à l'état liquide ou leur résistance à la corrosion, offre de nombreux avantages par rapport aux poudres métalliques ou céramiques. Les propriétés des objets obtenus vont dépendre autant des paramètres concernant le procédé, comme on a pu le constater dans la partie précédente, que des propriétés des poudres utilisées (granulométrie, viscosité à l'état fondu...).

II.4.1. Granulométrie et morphologie des particules

II.4.1.1. Influence sur la densité du lit de poudre

La granulométrie et la morphologie des particules ont un effet sur la densité du lit de poudre. En effet, de même que pour le frittage traditionnel des céramiques, pour lequel la densité après frittage est d'autant meilleure que le taux de densification après mise en forme à froid est élevé, la densité du lit de poudre joue un rôle très important lors du frittage laser [André 2007]. Une augmentation de cette densité affine la structure, c'est-à-dire que les pores présents sont plus petits mais en plus grand nombre, et les contacts interparticules augmentent, favorisant ainsi la conductivité thermique. On sait aussi qu'un lit de poudre dense va favoriser la densification des pièces et donc améliorer les propriétés mécaniques.

Plusieurs études montrent que la fraction de porosité dans une poudre diminue lorsque la taille moyenne des particules augmente. Suzuki et al [Suzuki 2001] ont effectué une étude sur deux types de poudres de formes différentes : de la cendre volante constituée de particules sphériques et de la silice constituée de particules de formes irrégulières. Chaque type de poudre a été fragmenté en des coupes monodisperses de neuf tailles différentes. Placée dans un récipient de 130-150 cm³ recouvert par un couvercle, la poudre est tassée lorsque le récipient est lâché d'une hauteur de 18 mm. La Figure A.6 montre que la fraction volumique de porosité diminue lors d'un accroissement de la taille moyenne des particules, et lorsque le nombre de tassements augmente.

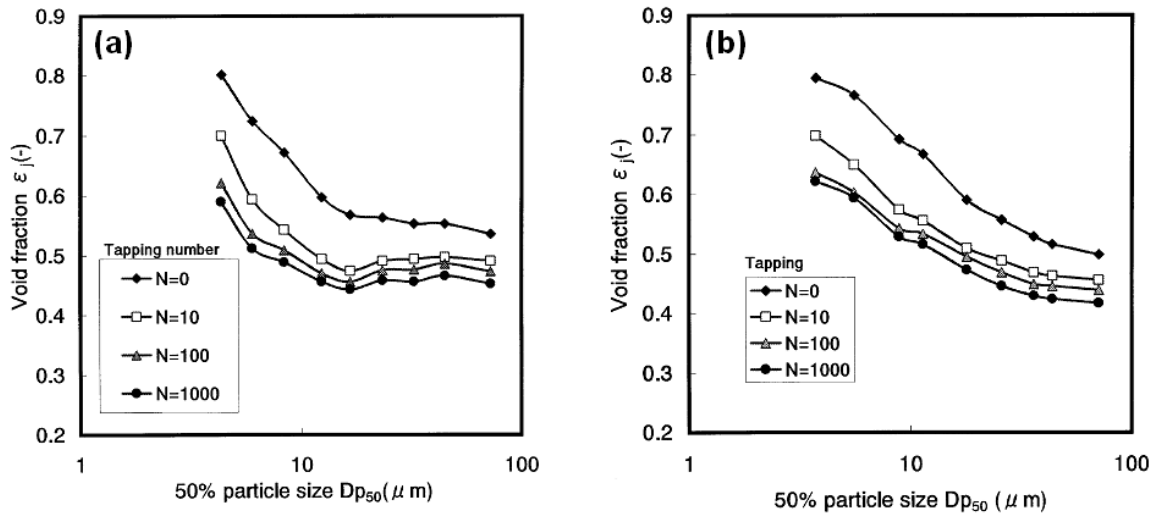


Figure A.6: Relation entre la taille D_{p50} et la fraction de vide des particules sphériques de cendres volantes (a) et d'agrégats de silice (b) [Suzuki 2001]

Pour les cendres volantes on observe une stabilisation de la fraction de vide pour une taille moyenne de particules supérieure à 15 μm . En dessous de cette taille le taux de porosité diminue lorsque la taille des particules augmente. Pour les particules de silice la fraction de porosité diminue sans se stabiliser lorsque la taille des particules augmente. Il semble donc que les frictions inter-particulaires, plus fortes dans le cas des particules de formes irrégulières, empêchent à la poudre d'atteindre son empilement maximal sur le domaine de taille étudié. L'étude effectuée par Yu et al [Yu 1997] confirme ces résultats. Cette étude a été effectuée sur des poudres d'alumine monodisperses de onze tailles différentes, tassées et non tassées. Les résultats observés sont les mêmes, la fraction volumique de porosité diminue lorsque la taille des particules augmente. En s'appuyant sur une étude précédente [Yen 1992] les auteurs avancent que ce phénomène serait dû aux effets des forces de type Van Der Waals qui, en ne devenant plus négligeables devant la force due à la gravité, limiteraient le mouvement des particules les plus petites et donc favoriseraient la porosité.

Pour obtenir une densité du lit de poudre optimale, une distribution granulométrique large est préférable. Il est en effet généralement admis que plus la distribution granulométrique est large, plus la déviation standard géométrique est grande, plus l'empilement est dense : les petites particules se glissent dans la porosité créée par les plus grosses. Suzuki et al [Suzuki 2001] ont montré ce phénomène sur des poudres de différentes distributions de taille log-normale. Pour cela ils se servent de l'équation suivante :

$$D = A \log \left(\frac{D_p}{D_{p50}} \right) + 50 \quad \text{Equation A.2}$$

où A est la pente de la distribution de taille sur une échelle logarithmique, le diamètre des particules D_p étant représenté sur l'axe des abscisses, et D , le pourcentage de poudre cumulé sur l'axe des ordonnées.

Autrement dit, plus A est élevé plus la pente de la courbe est forte plus la distribution de taille est étroite. Les résultats obtenus pour des particules de cendres volantes de morphologie sphérique et des particules de silice de forme irrégulière, sont représentés sur la Figure A.7.

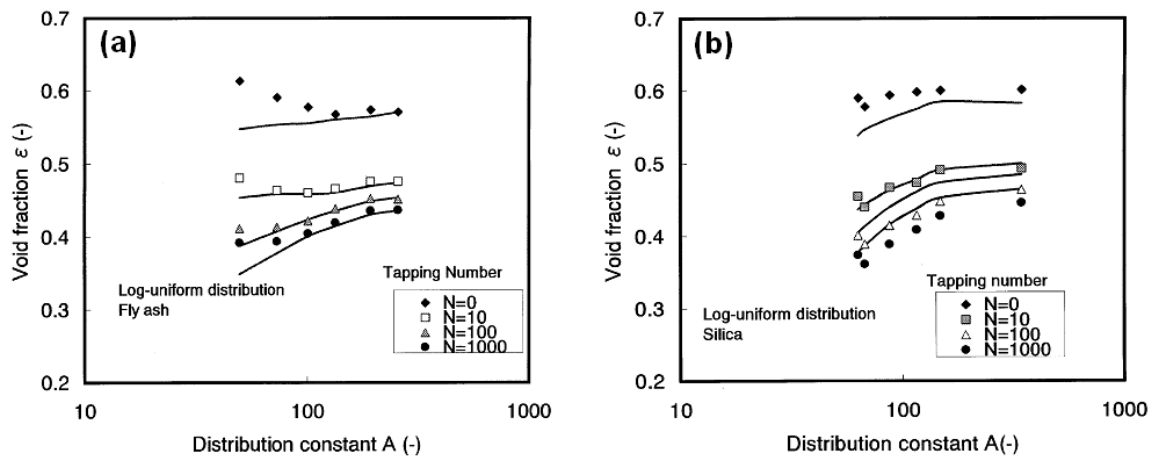


Figure A.7 : Effet de la distribution de taille A sur la fraction de vide ε pour un mélange de particules de cendres volantes (a), pour un mélange de particules de silice (b) (les traits pleins représentant les résultats d'un modèle utilisé par les auteurs) [Suzuki 2001]

La fraction volumique de porosité diminue en même temps que le paramètre A , c'est-à-dire lorsque la distribution de taille devient plus large. Les petites particules contribuent à combler la porosité créée par les plus grosses. Cela dit, on remarque que dans le cas des poudres non tassées ce phénomène n'est pas observé. Précédemment à cette étude Nolan & Kavanagh [Nolan 1995] avaient déjà simulé des empilements tassés et non tassés de sphères de distribution en taille log normale puis ont comparé leurs résultats à des études expérimentales. La Figure A.8 montre les résultats obtenus pour la poudre tassée et non tassée.

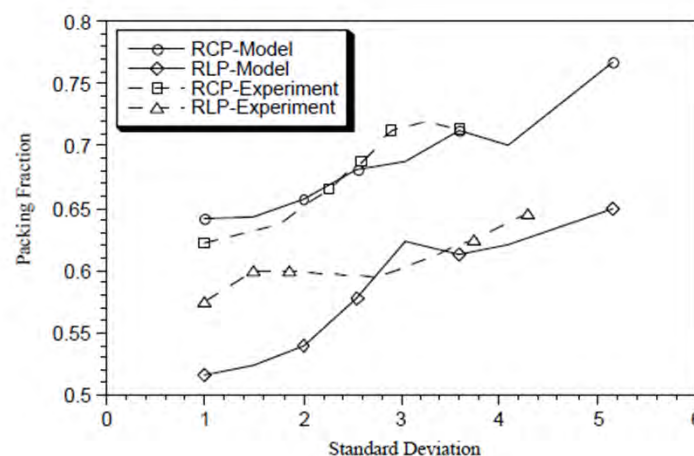


Figure A.8 : Densité relative des empilements tassé (RCP) et non tassé (RLP) simulés par Nolan et Kavanagh [Nolan 1995] et comparaison avec les valeurs expérimentales obtenues par Sohn et Moreland (\square) [Sohn 1968] et Dexter et Tanner (Δ) [Dexter 1972] en fonction de la largeur de la distribution de taille

Malgré quelques différences entre les résultats simulés par Nolan et Kavanagh et les résultats expérimentaux, notamment pour une poudre non tassée dans une zone où la largeur de distribution de taille reste faible, on observe qu'une distribution en taille des particules plus large induit une densification plus importante de l'empilement dans tout les cas.

Ces résultats expliquent pourquoi certains brevets relatifs au frittage laser de poudres polymères recommandent l'utilisation de poudres ayant une distribution granulométrique bimodale [Dickens 1996, Dickens 1994].

La morphologie des particules constituant la poudre a aussi une influence sur la densité du lit de poudre. T. Miyajima et al [Miyajima 2001] ont étudié l'effet de la forme des particules sur la compaction. Ils ont introduit deux paramètres de forme :

- La circularité Φ de la particule :

$$\Phi = \frac{d_h}{D_E} \quad \text{Equation A.3}$$

avec d_h correspondant au Diamètre d'Heywood de la particule (diamètre d'un disque d'aire équivalente à celle de la particule) et D_E : dimension selon l'axe principal de la particule.

- la rugosité ζ qui caractérise l'état de surface de la particule (un ζ élevé caractérise une surface lisse), avec :

$$\xi = \frac{P_E}{P_P} \quad \text{Equation A.4}$$

avec P_E le périmètre de l'ellipse équivalente E, et P_P le périmètre de l'image de la particule.

Un exemple de trois poudres de paramètres morphologiques différents est représenté sur la Figure A.9.

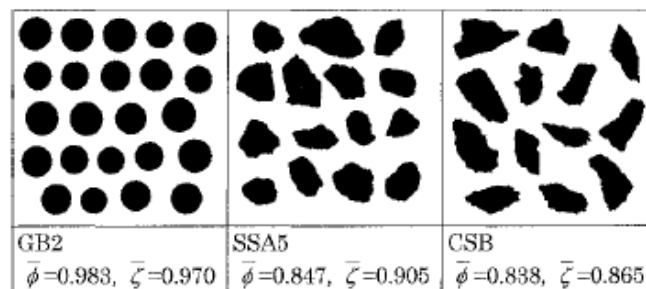


Figure A.9 : Illustration de trois morphologies différentes de particules [Miyajima 2001]

Dans une autre partie de leurs travaux, les auteurs ont comparé trois poudres différentes (nommées GB2, SSA5 et CSB) placées dans un cylindre en verre puis tassées n fois en laissant tomber celui-ci d'une hauteur de 5 mm. Comme le montre la Figure A.10 la fraction de vide diminue lorsque la rugosité de surface diminue (i.e. quand ζ augmente).

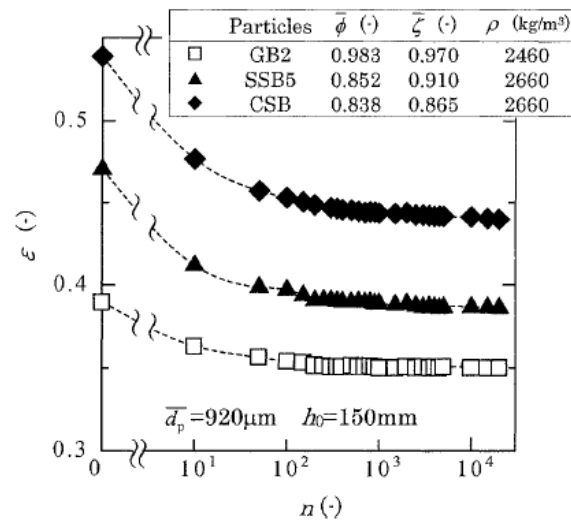


Figure A.10 : Effet de la morphologie des particules sur la fraction de vide pour n tassements [Miyajima 2001]

Miyajima conclut que la fraction de porosité à l'équilibre (porosité minimale possible) diminue lorsque la rugosité de surface diminue et que la circularité diminue, c'est-à-dire lorsque les particules ont une forme plutôt plate et une surface lisse. Cela dit l'influence de la rugosité sur ce paramètre semble bien plus importante, celle-ci influençant directement les frictions inter-particulaires.

Etendant la notion de circularité au volume, la sphéricité joue aussi un rôle sur la porosité. Elle correspond au rapport de la surface de la sphère S_s , ayant le même volume V_s que la particule, sur la surface réelle S_p de cette particule ($\psi = S_s / S_p$) comme le montre la Figure A.11.

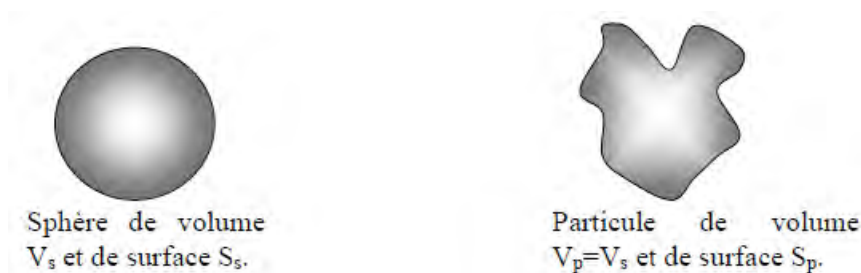


Figure A.11 : Représentation de la sphéricité

Guerin [Guerin 2004] rapporte d'après les travaux de German [German 1989] qu'une déviation par rapport à la forme sphérique tend à augmenter la porosité initiale, ce qui est dû à une augmentation des frictions inter-particulaires. La Figure A.12 illustre ce phénomène.

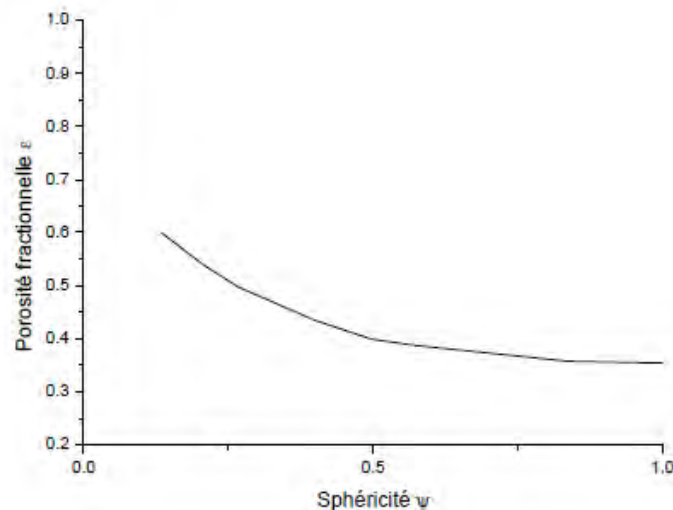


Figure A.12 : Evolution de la fraction de vide en fonction de la sphéricité, pour des particules de taille monodisperse empilées aléatoirement [Guerin 2004]

Par conséquent, même s'il semble que dans le cas de poudres non tassées ce phénomène soit moins significatif, l'utilisation de poudres avec une distribution granulométrique large, constituées de particules de surface lisse avec une bonne sphéricité conduira à une densité de poudre maximale.

On peut également rappeler qu'en théorie dans le cas d'un empilement aléatoire de sphères de taille unique, le taux de compactage atteint 64%. Dans le cas d'un empilement cubique faces centrées celui-ci atteint 74%.

II.4.1.2. Influence sur la coulabilité

L'une des étapes du procédé de frittage laser est l'étalement d'une fine couche de poudre sur le lit préexistant. Par conséquent la coulabilité de la poudre est un paramètre essentiel, sachant que la surface du lit doit être totalement uniforme et que l'épaisseur de chaque couche est généralement de l'ordre de 0.1 à 0.2 mm.

Il est généralement admis que plus la taille des particules est grande meilleure est la coulabilité. Les particules de tailles supérieures à 250 μm s'écoulent généralement librement. Liu et al [Liu 2008] ont étudié par l'intermédiaire d'une cellule de cisaillement la coulabilité de l'ibuprofène avec 0.5% de stéarate de magnésium en tant qu'agent de coulabilité. Ce type de cellule mesure la contrainte de cisaillement pour différentes valeurs de contrainte normale appliquée. Un diagramme de Mohr est construit avec la contrainte de cisaillement en ordonnée et la contrainte normale en abscisse. De ce diagramme de Mohr est déduit le lieu d'écoulement, la contrainte de consolidation, la résistance à la compression et la fonction d'écoulement (correspondant au rapport entre la contrainte de consolidation et la résistance à la compression). Ainsi la cellule de cisaillement mesure les propriétés de cohésion de la poudre et donc permet d'obtenir des informations sur sa coulabilité. La Figure A.13 représente la fonction d'écoulement, que l'on peut assimiler à la coulabilité, en fonction de la taille moyenne des particules.

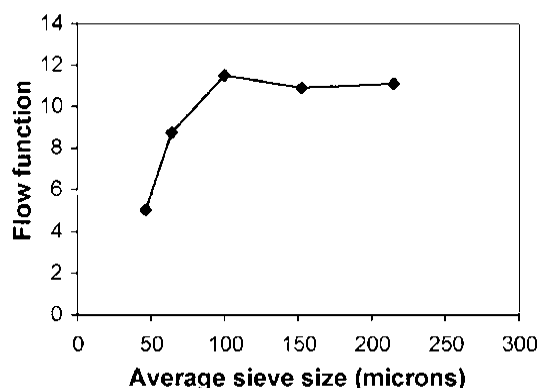


Figure A.13 : Fonction d'écoulement de l'ibuprofène lubrifié par du stéarate de magnésium en fonction de la taille moyenne des particules [Liu 2008]

On remarque que la coulabilité (i.e. la fonction découlement) augmente avec la taille des particules jusqu'à une valeur maximale pour environ 100 μm . Ce phénomène est en grande partie dû aux forces de Van der Waals [Li 2004] : ces forces sont faibles quand on les compare à la force gravitationnelle, mais non négligeables pour les poudres très fines, c'est à dire lorsque la taille des particules devient inférieure à 50-100 μm [Condotta 2005]. Par conséquent l'utilisation d'une poudre trop fine risque de poser problème lors de la phase d'étalement.

La sphéricité a aussi une influence sur la coulabilité. Celle-ci doit être au moins égale à 0.5 et de préférence autour de 0.7-0.9 afin que la poudre puisse s'écouler librement [Dickens 1996].

Cependant, Oshima et al [Oshima 1995] ont montré que la coulabilité dépendait aussi grandement de l'état de surface des particules. Ils ont obtenu, par différentes méthodes de broyage, cinq types de poudres de carbonate de calcium, possédant cinq morphologies différentes mais de taille sensiblement identique (autour de 5 μm). Pour chaque type de poudre une mesure de la sphéricité de Wadell ψ_w (correspondant ici au rapport entre le diamètre du disque de la même aire que la particule et le diamètre du cercle circonscrit à la particule) et de la circularité Φ' (correspondant ici au rapport entre le périmètre du disque de même aire que la particule et le périmètre de la particule) a été effectuée. La circularité permet d'évaluer la rugosité. Les auteurs ont ensuite mesuré la coulabilité de ces poudres en calculant l'indice de coulabilité IC (plus IC est faible, meilleure est la coulabilité) grâce à une cellule de cisaillement. IC correspondant au rapport entre la résistance à la compression, obtenue en traçant le diagramme de Mohr, et le produit issu de la multiplication de la densité du lit de poudre par la constante gravitationnelle. La Figure A.14 représente IC (FI en anglais pour flow index) en fonction de la sphéricité et en fonction de la circularité, respectivement, pour les cinq poudres.

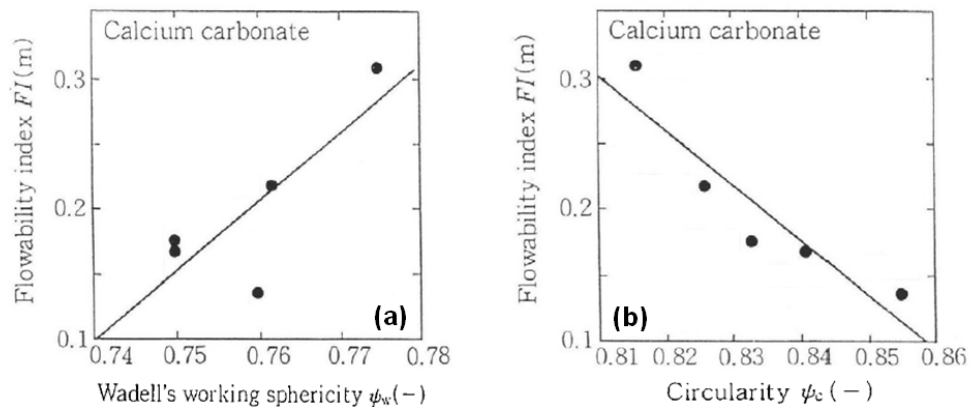


Figure A.14 : Indice de coulabilité en fonction de la sphéricité de Wadell (a) et de la circularité (b) pour cinq types de poudres différentes de carbonate de calcium [Oshima 1995]

Les résultats montrent que, pour cette étude, c'est la circularité qui constitue le facteur limitant la coulabilité. En effet la Figure A.14 montre une amélioration de la coulabilité avec la circularité, alors que l'IC et la sphéricité ne présentent pas de corrélation claire. Ce phénomène s'explique par un accroissement des forces de friction entre particules dans le cas de surfaces rugueuses.

Pour améliorer la coulabilité des poudres utilisées en frittage laser, l'utilisation d'agents de coulabilité est souvent nécessaire. Ainsi plusieurs brevets [Henning 2000, Martinoni 2005] portant sur la formulation de poudres élastomères thermoplastiques, utilisables en frittage laser, recommandent l'ajout d'un agent de coulabilité en quantité allant de 0.02% à 5% en masse avec une taille de particules n'excédant pas 10 μ m afin de ne pas perturber la fabrication. De nombreux agents de coulabilité sont cités tels que : la silice, le titane, le talc, le mica, le kaolin, le silicate d'aluminium ou les oxydes. Le brevet de Baumann et al [Baumann 2004] concerne la coulabilité de poudres de polyamide 12 formulées avec 0.01% à 0.25% en masse de silice, dans des environnements sec et humide. L'étude montre qu'après un stockage de six jours à 40°C dans un environnement à 95% d'humidité, la coulabilité diminue de 40% à 3% par rapport à la coulabilité à sec suivant la nature et la quantité de silice dans le mélange.

L'influence de la morphologie et de la granulométrie des poudres sur la coulabilité vient d'être démontrée, mais toutes les études précitées concernent des essais de coulabilité à température ambiante. Or, dans le procédé de frittage laser, la poudre est étalée à chaud, et on peut donc penser que d'autres paramètres tels que le ramollissement des grains auront une influence sur la coulabilité à haute température. Malheureusement nous n'avons trouvé aucune publication sur la coulabilité à chaud de poudres polymères ni sur les techniques qui permettraient de la caractériser.

II.4.1.3. Influence sur les propriétés des pièces frittées

Plusieurs études ont montré que la densité des objets frittés dépendait fortement de la taille des particules. Shi et al [Shi 2004] ont mesuré la densité de pièces frittées avec des poudres de polystyrène de différentes tailles, et Salmoria et al [Salmoria 2007] ont fait de même avec du polyéthylène haute densité. Le Tableau A.1 représente la densité des pièces finales en fonction de la taille moyenne des particules pour les deux polymères.

Taille des particules (μm)	Densité (g/cm^3)
PEHD	
106-125	0.512
150-212	0.56
212-380	0.49
PS	
<75	0.43
75-100	0.41
>150	0.34

Tableau A.1 : Densité des pièces frittées en fonction de la taille des particules de la poudre. Résultats obtenus avec du polyéthylène haute densité [Salmoria 2007] et du polystyrène [Shi 2004]

Les résultats obtenus montrent que la densité après frittage diminue lorsque la taille des particules augmente. La taille des particules a donc un effet sur les propriétés mécaniques par l'intermédiaire de la densité des pièces. Salmoria et al [Salmoria 2007] ont en effet montré que lorsque la taille des particules diminue, le module d'Young et la résistance à la traction augmentent sensiblement, alors que l'élongation à la rupture diminue, mais peu significativement. Le Tableau A.2 regroupe les valeurs obtenues. D'après les auteurs ceci serait dû au nombre de cous, i.e. de points de « soudage », formés entre les particules par unité de surface, lequel augmente lorsque la taille des particules diminue.

Taille des particules (μm)	Module d'Young (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture (%)
106-125	105.1	67.2	12.9
150-212	103.6	52.4	13.1
212-380	84.4	49.5	13.4

Tableau A.2 : Propriétés mécaniques de pièces frittées en polyéthylène haute densité avec différentes tailles de particules [Salmoria 2007]

Shi et al [Shi 2004] ont aussi étudié l'influence de la taille des particules sur la précision géométrique et dimensionnelle de l'objet final. Pour cela, ils se sont servis d'une pièce possédant un plan incliné en forme « d'escalier » comme témoin. Ils ont comparé la précision

dimensionnelle des marches d'escalier pour deux tailles de poudres différentes. Il est apparu que les marches sont mieux définies avec une poudre constituée de particules de taille moyenne inférieure à 75 μm par rapport à des particules de taille moyenne supérieure à 150 μm . Selon toute attente la définition des détails d'une pièce est donc accrue par l'utilisation de fines particules.

Cependant, la présence de fines particules au frittage peut détériorer la précision dimensionnelle des pièces, en augmentant légèrement les cotes [Dickens 1996]. En effet, l'énergie apportée par le préchauffage et/ou la conduction thermique lors de l'irradiation d'une surface peuvent suffire à initier le frittage des fines particules au sein de zones périphériques où il n'est pas désiré. Inversement une poudre constituée d'une part trop importante de grosses particules va conduire à un objet mal fritté constitué de couches mal liées entre elles à cause des grosses particules insuffisamment fondues.

II.4.2. Frittage des polymères semi-cristallins

La structure moléculaire ordonnée présente dans les polymères semi-cristallins leur confère une température de fusion plus ou moins précise. Ils restent solides jusqu'au passage de la température de fusion puis deviennent liquides. Ainsi, la consolidation des poudres de polymères semi-cristallins intervient lorsque la quantité d'énergie absorbée permet le passage du point de fusion. Lorsque plusieurs particules de poudre adjacentes fondent, elles coalescent. Si la quantité d'énergie absorbée est suffisante, les particules exposées au faisceau du laser peuvent fondre en totalité. Lorsque la viscosité à l'état fondu est suffisamment faible, on peut obtenir une pièce pratiquement sans porosité avec des propriétés mécaniques proches de celles obtenues par injection (hormis pour l'élongation à la rupture). Aujourd'hui le prototypage et la fabrication rapide par frittage laser utilisent principalement les polyamides 11 et 12 parmi les polymères semi-cristallins. Cependant, plusieurs études ont été menées sur d'autres polymères semi-cristallins tel que le polyéthylène [Salmoria 2007, Rimel 2000], le PEEK [Schmidt 2007] ou encore le polycaprolactone [Williams 2005]. Par ailleurs, une poudre de polypropylène fut un temps commercialisée par la société 3D Systems.

La durée d'exposition au rayonnement, dépendant de la vitesse de balayage du laser, étant relativement courte (quelques millisecondes), la fusion de la poudre doit intervenir sur une plage de température la plus étroite possible afin d'obtenir la fusion la plus franche possible des particules, pour une énergie absorbée donnée. Ainsi, le pic endothermique de fusion d'un polymère semi-cristallin bien adapté au frittage laser doit être le plus fin possible [Scholten 2001]. Le polyamide 12 est connu pour être plus apte au frittage laser que le polyamide 6, ceci s'explique par une température de fusion plus basse et un pic de fusion plus étroit (voir Figure A.15).

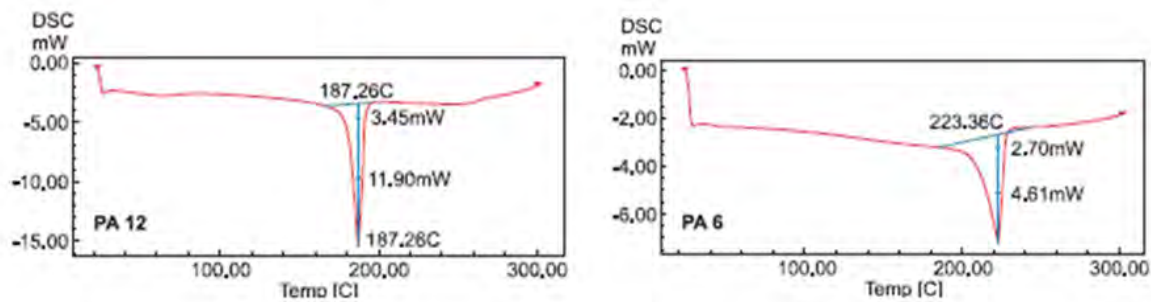


Figure A.15 : Thermogrammes de DSC du polyamide 12 et du polyamide 6 [Kruth 2007]

L'enthalpie de fusion doit être la plus élevée possible, afin d'éviter qu'un frittage ne se produise en dehors de la zone désirée suite à la fusion, par conduction thermique, de particules non visées par le faisceau laser [Scholten 2001].

La déformation, le voilage (ou « curling ») des pièces frittées planes et/ou de surface relativement grande est un des problèmes majeurs rencontré lors du frittage laser des polymères semi-cristallins. Il est dû à la différence de volume spécifique entre la phase solide et la phase liquide, conduisant à un retrait pendant la recristallisation (cf. Figure A.16). Ainsi, pour éviter cette déformation, la phase de cristallisation doit durer le plus longtemps possible afin d'éviter l'accumulation de contraintes mécaniques au sein de la pièce pendant sa fabrication.

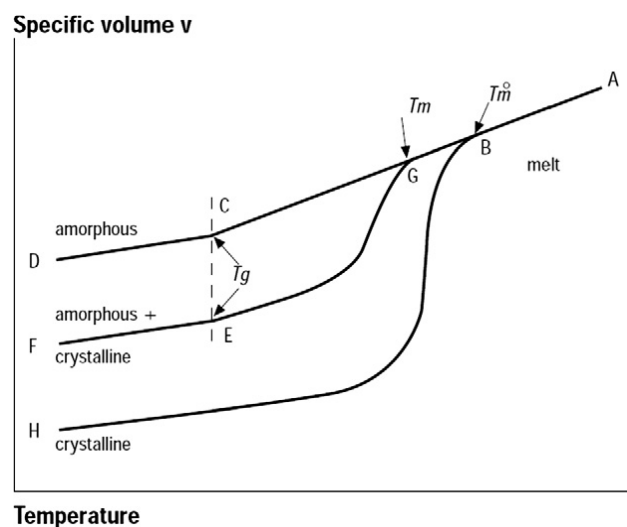


Figure A.16 : Comparaison entre les évolutions des volumes spécifiques des polymères amorphes et semi-cristallins [Gibson 1997]

Afin de maîtriser au mieux la recristallisation, un paramètre essentiel doit être pris en compte : « la fenêtre de frittage ». Ce paramètre correspond à la différence entre la température de fusion et de cristallisation du polymère semi-cristallin (cf. Figure A.17) et doit être le plus élevé possible [Wendel 2008]. Ainsi, préchauffer le lit de poudre à une température située dans cette fenêtre va permettre de ralentir la cristallisation et d'éviter le voilage des pièces [Dickens 1994]. Plus un polymère aura une « fenêtre de frittage » large plus il sera adapté au procédé de frittage laser et cela explique en partie pourquoi le

polyamide 12 est aujourd'hui le polymère le plus largement utilisé, avec une fenêtre de frittage de l'ordre de 30°C.

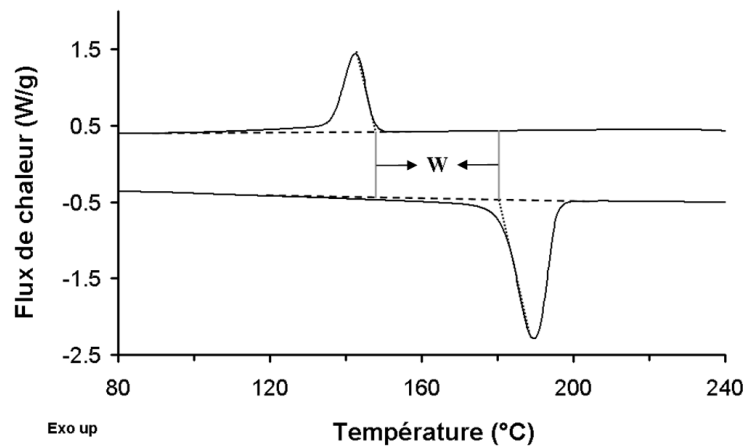


Figure A.17 : Thermogramme de DSC représentant la fenêtre de frittage « w » pour un polyamide 12

II.4.3. Frittage des polymères amorphes

Le frittage des poudres de polymères amorphes intervient au-delà de leur température de transition vitreuse. La structure moléculaire désorganisée des polymères amorphes fait que ceux-ci ne possèdent pas de point de fusion et que leur viscosité diminue continûment lorsque la température augmente. Toutefois, cette viscosité atteint rarement des valeurs aussi faibles que pour les polymères semi-cristallins. Ces caractéristiques font que la vitesse de coalescence pour les polymères amorphes est plus lente, ce qui conduit à un frittage moins efficace et donc à une certaine porosité dans les pièces [Dickens 1994, Yan 2011]. La Figure A.18 montre le faciès de rupture d'un polyamide 12 et d'un polystyrène frittés. Dans le cas du PS on distingue encore les grains partiellement transformés et une porosité très prononcée, alors que dans le cas du polyamide 12 les grains ne sont plus identifiables et la porosité est très faible. La porosité importante obtenue avec les polymères amorphes conduit à des propriétés mécaniques moindres que celles obtenues par le frittage de polymères semi-cristallins.

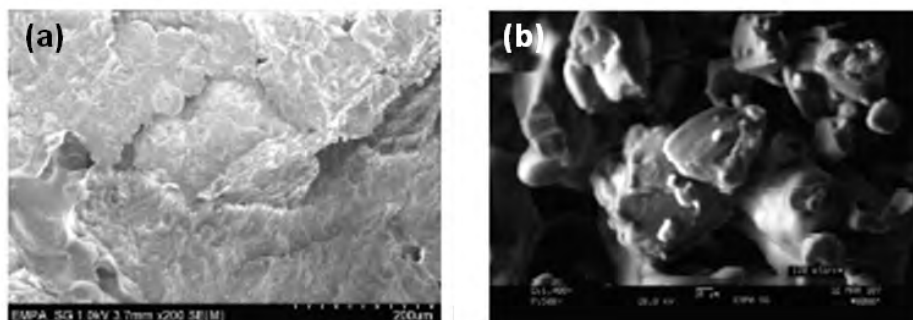


Figure A.18 : Faciès de rupture d'une pièce frittée en polyamide12 (a) et en polystyrène (b) [Kruth 2007]

Cela dit, contrairement aux polymères semi-cristallins, le retrait observé pendant la phase de refroidissement est faible, comme le montre la Figure A.16, ce qui permet d'obtenir une meilleure précision des pièces frittées. Ainsi, les polymères amorphes utilisés en frittage laser servent plutôt dans le domaine de l'outillage rapide que dans celui de la fabrication directe de pièces fonctionnelles en série. Afin d'améliorer l'état de surface et les propriétés mécaniques des pièces celles-ci subissent généralement un post traitement par infiltration de résine ou de cire de fonderie. Les polymères amorphes les plus utilisés sont le polycarbonate et le polystyrène.

II.5. Microstructure des pièces frittées

Pour le polyamide 12, Zarringhalam et al [Zarringhalam 2006] ont mis en évidence la présence de particules non fondues réparties au cœur des pièces frittées. La Figure A.19 présente la microstructure d'un échantillon fritté observé par microscopie optique sur une coupe microtome. Sur cette figure on peut observer la présence de particules de poudre fondues uniquement en périphérie entourées de sphérolites. La présence de ces « noyaux » non fondus est due à la présence de grosses particules de poudre qui n'ont pas reçu assez d'énergie lors du passage du laser pour fondre totalement.

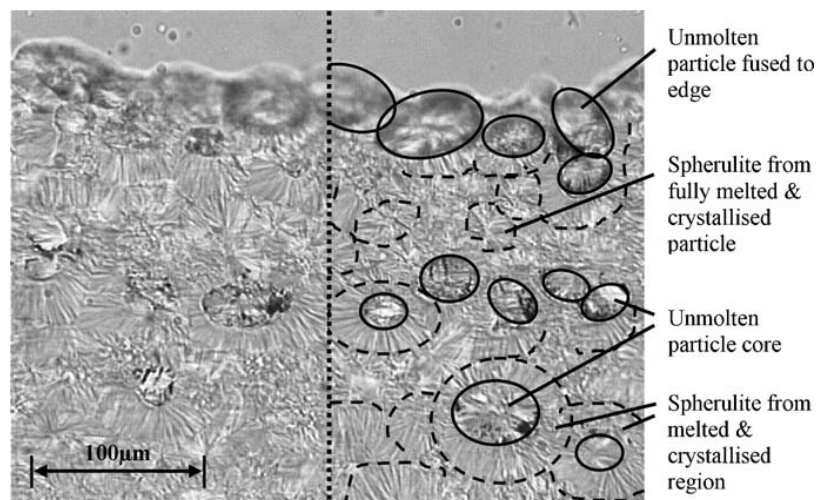


Figure A.19 : Microstructure d'un échantillon de polyamide 12 fritté [Zarringhalam 2006]

Majewski et al [Majewski 2008] ont mis en avant l'influence du taux de matière fondue⁵ sur les propriétés mécaniques pour des pièces en polyamide 12. En effet le pic endothermique de fusion, visible en DSC, d'un échantillon fritté est généralement dédoublé (voir Figure A.20). Ceci est dû à la différence entre la température de fusion de la poudre initiale (donc de la fraction de matière non fondue au cours du processus) et celle de la poudre fondue puis recristallisée lors du processus de frittage.

⁵ Cette quantité représente le rapport entre la masse de matière fondue et recristallisée et la masse initiale totale de la poudre native. Elle peut être quantifiée par DSC.

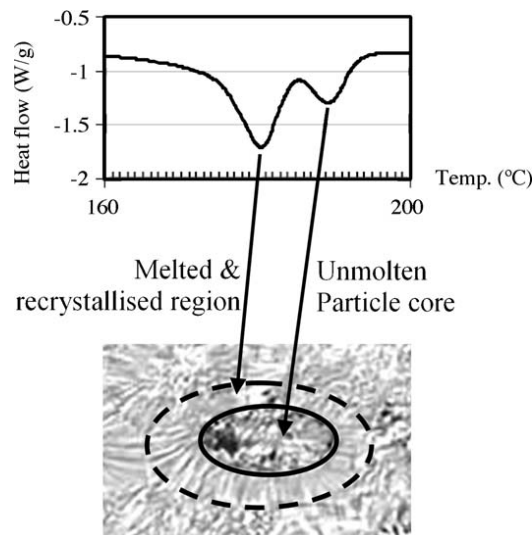


Figure A.20 : Identification des températures de fusion des différentes régions d'une pièce frittée [Majewski 2008]

Majewski et al ont donc introduit un paramètre appelé hauteur du pic de fusion du cœur (core peak height), comme le montre la Figure A.21, correspondant plus ou moins directement au taux de matière non fondue au sein de la pièce : plus la hauteur de ce pic de fusion du cœur est grande, plus la proportion de matière non fondue est élevée.

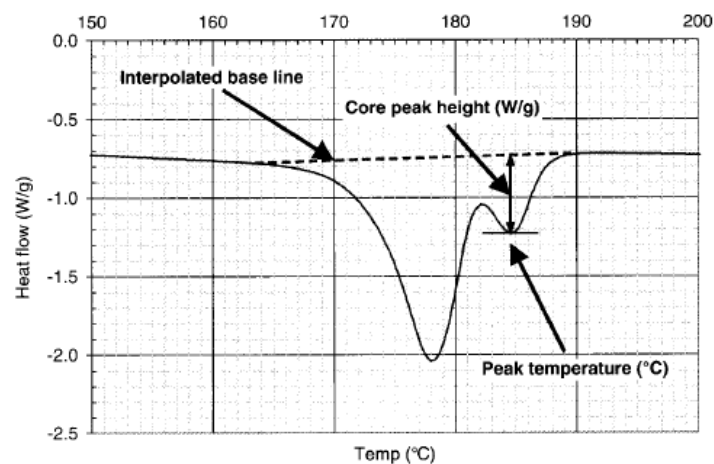


Figure A.21 : Mesure de la quantité de matière non fondue au cours du frittage [Majewski 2008]

Ils ont ensuite fait varier la température du lit de poudre, la distance entre deux balayages du faisceau laser et la puissance du laser afin d'obtenir plusieurs taux de matière fondue (DPM, « degree of particule melt » en anglais), et ont mesuré les propriétés mécaniques pour ces différents taux. Les résultats obtenus montrent clairement que plus le DPM augmente, meilleure est l'élongation à la rupture et la résistance à la traction. Les auteurs mettent même en avant une variation linéaire de ces deux dernières grandeurs avec le DPM, sans qu'il n'y ait toutefois de raisons physiques à cette évolution. En revanche le module d'élasticité n'est que très peu affecté par le DPM, d'après les auteurs la raison principale à cela pourrait être que la taille des sphérolites reste le facteur principal jouant sur la rigidité [Howard 1959].

Drummer et al [Drummer 2010] ont mis en évidence la présence de cristallites orientés sur la surface d'échantillons frittés en POM (cf. Figure A.22). Cette orientation est due à la cristallisation intervenant à la surface du polymère fondu, immédiatement après l'étalement d'une nouvelle couche de poudre, engendrant une zone transcristalline. Au cœur de la pièce seuls des sphérolites de tailles supérieures à l'épaisseur d'une couche sont observés, démontrant que lors du passage du laser la fusion s'est produite sur une profondeur supérieure à l'épaisseur d'une couche.

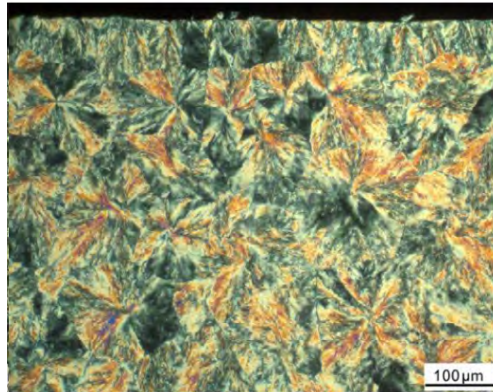


Figure A.22 : Microstructure d'un échantillon de POM fritté [Drummer 2010]

Comme le montre la Figure A.23, Drummer et al ont également mis en évidence un épaissement de la première couche frittée (face inférieure des pièces) pour des échantillons frittés en PE-HD. Cet épaissement serait dû à la faible viscosité à l'état fondu ainsi qu'à la fusion par conduction de particules situées à proximité de l'échantillon.

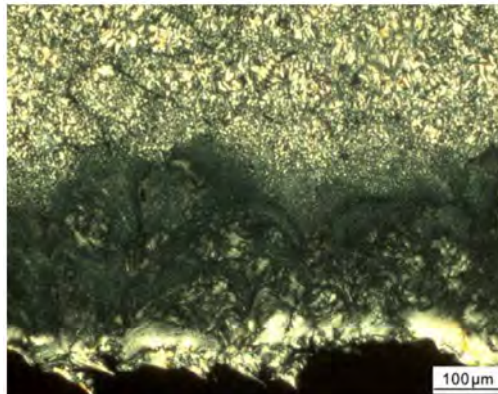


Figure A.23 : Microstructure d'un échantillon de PE-HD fritté [Drummer 2010]

II.6. Problème de la réutilisation des poudres

Après chaque fabrication, les pièces sont extraites de la poudre qui les supporte. Ainsi, une grande quantité de poudre ayant séjourné à haute température pendant une longue période est récupérée. Cette quantité de poudre vieillie est généralement mélangée à de la poudre neuve pour être utilisée lors de la fabrication suivante. Cette réutilisation de la poudre vieillie pose problème car au fil des recyclages la poudre voit évoluer ses propriétés physico-chimiques ce qui a des répercussions sur les propriétés des pièces.

Ainsi, pour le polyamide 12, une dégradation de la qualité de surface des pièces frittées est observée après plusieurs cycles de réutilisation. Celle-ci se manifeste par une texture de peau d'orange sur les faces perpendiculaires au plan du lit de poudre, et donc particulièrement visible sur les pièces massives. L'origine de ce phénomène, bien que souvent observé par les utilisateurs de machines de frittage et couramment décrit dans la littérature [3D systems 2001, Kruth 2007, Pham 2008], reste encore inexpliquée.

Plusieurs études portant sur le polyamide 12 ont montré que lors de la phase de préchauffage de la poudre une augmentation de la viscosité avait lieu, induite par une augmentation de la masse molaire. L'étude de Kruth et al [Kruth 2007] fait état d'une diminution du MFI en fonction du nombre de réutilisations d'une poudre de Duraform PA (polyamide 12). La Figure A.24 montre les résultats obtenus.

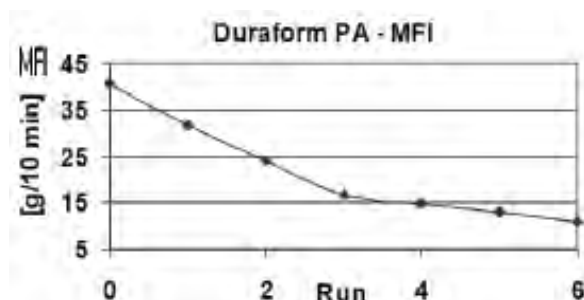


Figure A.24 : Evolution de la viscosité avec le nombre de réutilisations d'un polyamide 12 [Kruth 2007]

Zarringhalam et al [Zarringhalam 2006] ont vérifié par chromatographie d'exclusion stérique (cf. Figure A.25) que la masse molaire d'une poudre de PA 2200 (polyamide 12) augmentait lors de la phase de préchauffage.

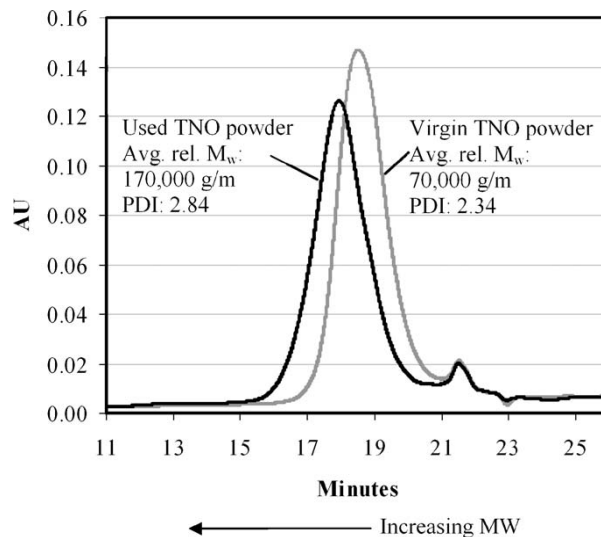


Figure A.25 : Mesure de la masse molaire par GPC d'une poudre de PA 2200 neuve et usagée [Zarringhalam 2006]

On voit que la masse molaire moyenne en poids du PA 2200 passe de 70 000 g/mol pour la poudre neuve à 170 000 g/mol pour la poudre usagée. De plus, l'indice de polymolécularité lui aussi est affecté puisqu'il passe de 2.34 pour la poudre neuve à 2.84 pour la poudre usagée. Ces résultats montrent qu'une post-condensation a lieu pendant la phase de préchauffage. Ce phénomène a une influence directe sur les propriétés finales des pièces. Par exemple une augmentation de la masse molaire va provoquer une diminution de la mobilité moléculaire pouvant freiner la recristallisation. Ainsi Zarringhalam et al [Zarringhalam 2006] ont remarqué une augmentation de la ductilité des pièces lors de l'utilisation de la poudre usagée. L'explication avancée est celle d'une diminution du taux de recristallisation lorsque la masse molaire augmente (poudre usagée).

II.7. Poudre composite

De nombreuses études ont été menées sur le mélange de poudres de polymère avec des charges organiques ou inorganiques dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques [Kim 2004, Chung 2006, Zheng 2006, Mazzoli 2007, Chung 2008, Goodridge 2011]. La plupart de ces études attestent d'une amélioration du module des pièces frittées mais d'une diminution de l'élongation à rupture. Athreya et al [Athreya 2010] ont également recherché à améliorer la conductivité électrique par ajout de noir de carbone.

De nombreuses poudres commerciales composites sont disponibles pour le frittage laser. Celles-ci sont composées généralement de polyamide 12 avec des billes de verres, des fibres de carbone ou encore des billes d'aluminium.

II.8. Les mécanismes de dégradation des polyamides

Il a été précisé que lors du procédé de frittage laser les poudres utilisées étaient préchauffées et maintenues à haute température tout au long de la fabrication des pièces. Ceci peut provoquer une dégradation des polymères.

La dégradation d'un polymère commence généralement par une coupure de liaison covalente due à une dégradation thermique, oxydative, chimique, mécanique, radiative, hydrolytique, photolytique ou d'origine biologique. Ainsi la stabilité d'un polymère dépend de sa structure chimique, c'est-à-dire des types de liaisons constituant la chaîne macromoléculaire. L'état physique du polymère a aussi une influence sur sa stabilité. Ainsi par exemple l'oxydation débute toujours dans la phase amorphe [Tcharkhtchi 1994]. Enfin la présence d'additifs dans les polymères commerciaux modifie leur cinétique de dégradation. Ces additifs peuvent notamment être constitués de stabilisants (antioxydants, thermostabilisants...) dont le rôle est de réduire les facteurs responsables de la dégradation.

La dégradation des polyamides peut être divisée en quatre catégories : hydrolytique, thermique, photolytique et oxydative. Mais dans la pratique la dégradation correspond à une combinaison de ces différents processus.

Le polyamide 12, qui est le principal polymère utilisé en frittage laser, est le plus stable des polyamides vis-à-vis de l'hydrolyse. En effet, il n'absorbe que 1.6% d'eau à saturation lors d'une immersion à température ambiante [Kohan 1995]. De plus au cours du procédé la poudre est préchauffée à haute température dans un environnement presque inerte, réduisant d'autant plus la quantité d'eau dans le polymère.

De même la dégradation photolytique ne peut pas être provoquée par le rayon laser. En effet, un rayonnement de longueur d'onde située au delà de 415nm n'occasionnera pas de dégradation photolytique [Kohan 1995]. Or la longueur d'onde du laser CO₂ utilisé en frittage laser est de l'ordre de 10.6 µm [3D Systems 2001].

Ainsi, au cours du frittage laser les polyamides seront essentiellement concernés par les dégradations thermique et oxydative. En effet, la poudre est exposée pendant une longue période à haute température. Un balayage d'azote a lieu au sein des machines mais une certaine quantité d'oxygène est toujours présente en cours de fabrication, les machines étant conçues pour fonctionner avec une quantité d'oxygène jusqu'à 5.5% dans l'atmosphère pour le polyamide 12 [3D Systems 2001].

II.8.1. Dégradation thermique

La dégradation thermique du polyamide 12 sous atmosphère inerte a lieu entre 350°C et 450°C [Mailhos-Lefievre 1989] en une seule étape. Cependant, une mesure avec une rampe de température faible (1K/min) montre qu'il y aurait au moins deux étapes de dégradation, difficiles à discerner, entre 350 et 475°C [Herrera 2001]. Sous air une dernière étape intervient entre 475°C et 600°C. La détection par spectroscopie de masse du CO₂ lors de cette

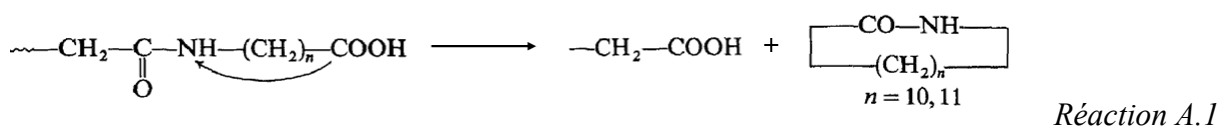
dernière étape montre que celle-ci est due à la dégradation des cendres issues de la première étape.

La dégradation du polyamide 12 libère un grand nombre de composés chimiques qui ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie de masse par différents auteurs [Ballistreri 1988, Mailhos-Lefievre 1989, Levchik 1992, Herrera 2001]. Il en résulte que les principaux produits issus de la dégradation de ce polyamide sont les suivants (par ordre d'importance) :

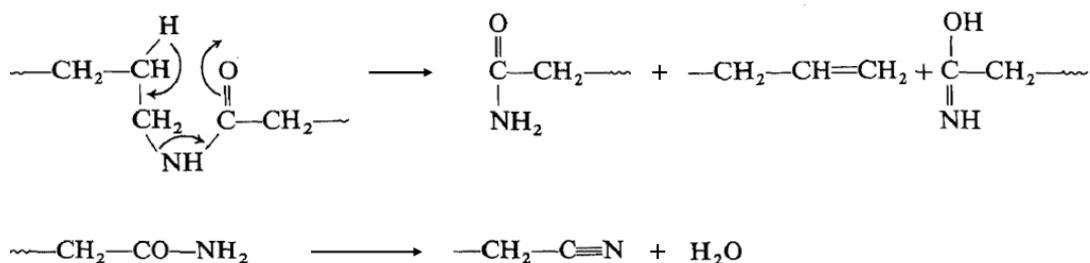
- Le lactame 12, détecté par tous les auteurs.
- Des nitriles oléfiniques ainsi que des nitriles insaturés dont le benzonitrile (unique nitrile insaturé détecté par Herrera et al).
- Le toluène, mentionné par Herrera et al comme le second produit le plus abondant lors d'une pyrolyse à 950°C sous azote.
- Des hydrocarbures saturés et oléfiniques [Mailhos-Lefievre 1989, Levchik 1992].
- Le dioxyde de carbone ainsi que le cyanure d'hydrogène, détectés par tous les auteurs.
- L'eau et l'ammoniac [Herrera 2001].
- L'éthylène et le propylène [Levchik 1992].
- Des hydrocarbures aromatiques polycycliques mis en évidence par Herrera et al dans des quantités plus abondantes pour le polyamide 12 que pour les polyamides 6, 6.6 et 6.12.

Mailhos-Lefievre et al ont recensé les différents mécanismes responsables de la dégradation des polyamides 11 et 12. Trois mécanismes ont été envisagés :

- La formation de produits cycliques, dont le lactame, par des échanges intramoléculaires favorisés par la plus grande stabilité de la forme cyclique de ces composés :

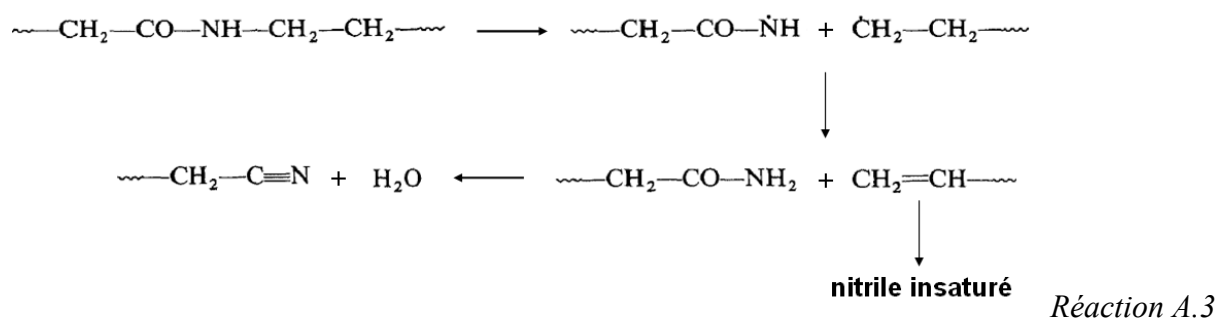


- La scission de la liaison N-CH₂ par l'intermédiaire de la formation d'une structure cyclique suivie d'une déshydratation :



Réaction A.2

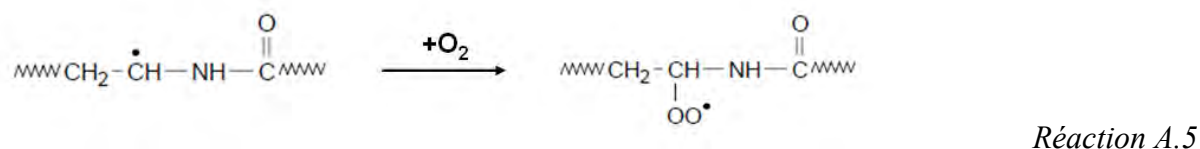
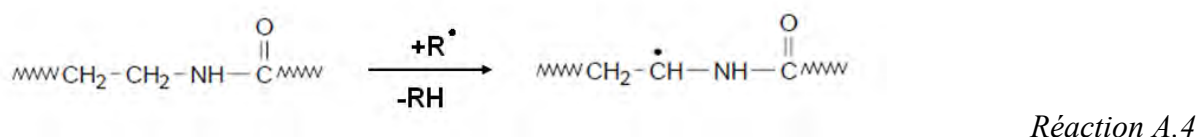
- La rupture homolytique de la liaison N-CH₂ conduisant à la formation de deux espèces radicalaires suivie d'une dismutation et enfin d'une déshydratation :



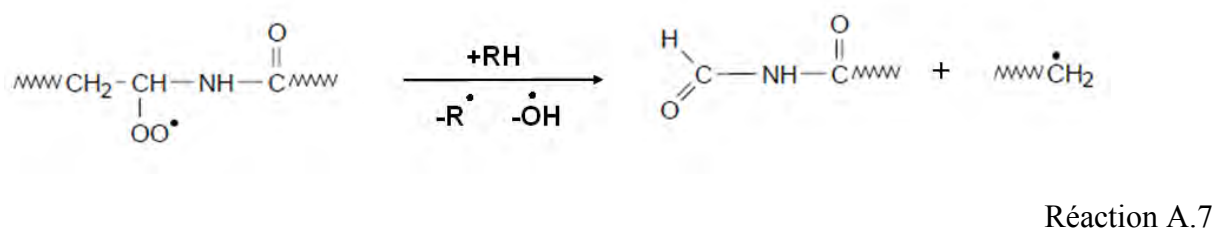
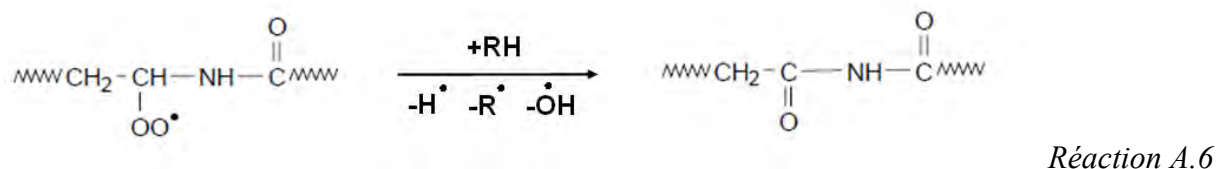
II.8.2. La thermo-oxydation des polyamides aliphatiques

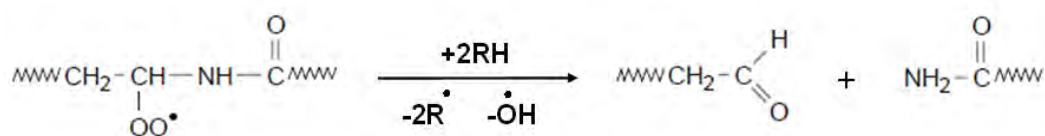
La thermo-oxydation a lieu lorsque les polyamides sont chauffés en présence d'oxygène. Karsten et Rossbach [Karsten 1989] ont compilé tous les mécanismes réactionnels conduisant à la thermo-oxydation des polyamides 6 et 6,6.

Dans un premier temps un radical primaire est formé suite à l'extraction d'un atome d'hydrogène du groupement aminoéthylène (réaction 4). En présence d'oxygène ce groupement conduit à la formation d'un radical peroxyde (réaction 5).



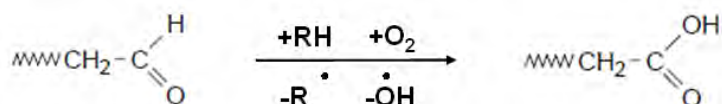
Ce nouveau radical subit ensuite différentes réactions conduisant à la formation de groupes carbonyles (réaction 6), et de fonctions aldéhydes lors de scissions de chaînes (réactions 7 et 8).



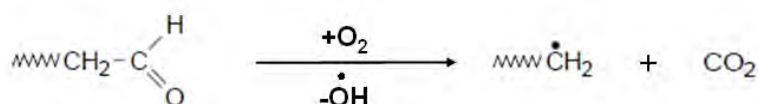


Réaction A.8

Certains groupes aldéhydes issus de la réaction 5 peuvent subir une oxydation conduisant à la formation de groupes carboxyles ou de dioxyde de carbone et de radicaux (réactions 9 et 10).

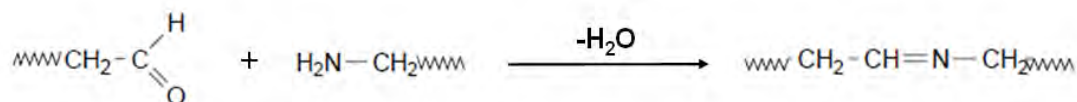


Réaction A.9



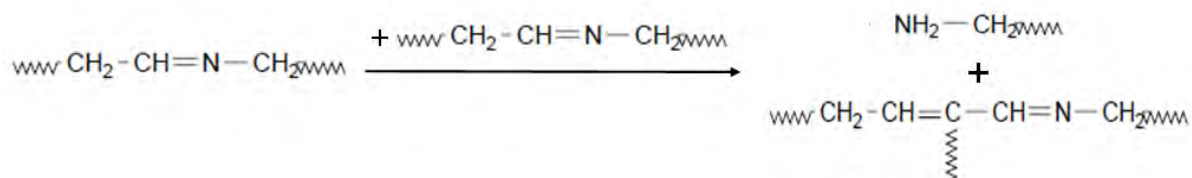
Réaction A.10

Karsten et Rossbach ont montré que parallèlement aux réactions 9 et 10 une réaction de condensation entre les groupes carbonyle et amine pouvait avoir lieu, conduisant à la formation de groupes azométhines (réaction 11).



Réaction A.11

Ces groupements azométhines polymérisent ensuite pour donner des oligoénimines avec régénération des fonctions terminales amines (réactions 12 et 13). L'aspect conjugué de ces oligoénimines pourrait expliquer leur faculté d'absorption des UV à longueur d'onde élevée et donc le jaunissement des polyamides lors de la thermo-oxydation.



Réaction A.12

Le Tableau A.3 présente l'évolution de la concentration en bouts de chaînes acides en fonction de la vitesse de rotation du mélangeur, de la température et de l'atmosphère. Il apparaît que sous atmosphère inerte la post-condensation n'est pas influencée par le taux de cisaillement. En revanche la plus faible valeur de concentration en bouts de chaînes acides observée à 260°C, par rapport à 240°C, montre que la vitesse de réaction est accélérée lorsque la température augmente. Dans une atmosphère oxydante la concentration en bouts de chaînes plus élevée traduit la scission de chaînes subie par le polymère. Cette dégradation est plus prononcée à 260°C, ce qui montre l'influence de la température sur cette réaction. Les auteurs ont également établi qu'en atmosphère oxydante, l'élévation de la vitesse de rotation (et donc du taux de cisaillement) favorise la dégradation du polyamide 6 par thermo-oxydation en accélérant la diffusion de l'oxygène dans le polymère.

Mixing conditions	Acid group concentration after 30 min ($\mu\text{mol/g}$ of PA)
Initial	55
10 rpm, 240°C, N ₂	44
30 rpm, 240°C, N ₂	45
75 rpm, 240°C, N ₂	47
30 rpm, 260°C, N ₂	40
30 rpm, 240°C, air	54
30 rpm, 260°C, air	63

Tableau A.3 : Concentration en bouts de chaînes acides d'un polyamide 6 après 30 minutes de cisaillement pour différentes conditions [Maréchal 1993]

Oliveira et al [Oliveira 2008] ont étudié le phénomène de post condensation lors de l'utilisation du polyamide 11 en rotomoulage. Ils ont mesuré une augmentation de la viscosité complexe de différents échantillons lors de l'augmentation de la température dans le moule. Acierno et al [Acierno 2004] ont caractérisé la réaction de post-condensation du polyamide 11 par mesures rhéologiques. Ils ont ainsi calculé l'énergie d'activation de la réaction en reportant le temps correspondant à la transition liquide-solide⁶ (temps pour lequel les modules de conservation G' et de perte G'' se croisent) en fonction de la température, montrant ainsi l'influence de celle-ci sur la cinétique de la réaction de post condensation. Les auteurs ont également constaté que le taux d'humidité dans le polymère n'avait pas d'influence sur l'énergie d'activation de la réaction et donc sur sa cinétique.

L'influence de la post-condensation sur les propriétés du polyamide 12 lors de son utilisation en frittage laser a été étudiée par Pham et al [Pham 2008]. Ils ont ainsi observé une diminution

⁶ Il est probable qu'ici ce temps soit caractéristique d'une longueur macromoléculaire limite d'apparition d'enchevêtrements en nombre suffisamment élevé pour modifier le comportement du polymère fondu.

du MFI lorsque le temps de vieillissement à différentes températures augmente (Figure A.27). Plus la température de vieillissement augmente plus les valeurs de MFI obtenues sont basses. Les auteurs ont également caractérisé le comportement de leur polyamide 12 lors de la fusion et de la cristallisation au fil des réutilisations. Ainsi, une augmentation de la température de fusion et une diminution de la température de cristallisation ont été observées lorsque le MFI diminue.

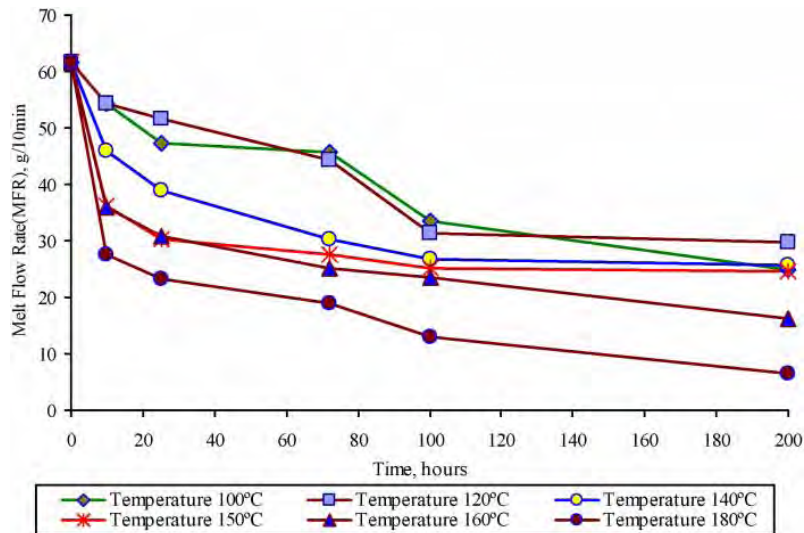


Figure A.27 : Evolution du MFI en fonction du temps de vieillissement à différentes températures pour une poudre de PA 2200 [Pham 2008]

Les fonctions terminales de certains grades de polyamide 6 pour injection peuvent être bloquées lors de la polymérisation par ajout d'agents bloquants tels que l'acide benzoïque. En bloquant ainsi les fins de chaînes, les propriétés viscoélastiques et thermiques vont être stabilisées. Ces agents bloquants peuvent aussi être ajoutés après polymérisation, dans le polymère fondu ou par voie solvant. Dans ces cas-là, la réaction peut être incomplète et donc rendre la stabilisation moins efficace. Gooijer et al [Gooijer 2004] ont également montré qu'il était possible de bloquer les fonctions terminales amines ou acide carboxylique par ajout d'acide succinique ou de 1,2 epoxybutane dans un fluide supercritique (CO_2). Monsheimer et al [Monsheimer 2004] ont montré que par ajout d'acides carboxyliques organiques lors de la reprécipitation de polyamide 12, permettant d'obtenir une poudre adaptée au frittage laser, un excès de fonctions terminales acides était obtenu, entraînant la stabilisation de la viscosité et des propriétés thermiques des poudres au fil de leurs réutilisations.

II.9. Conclusion de l'état de l'art sur le procédé de frittage laser

A partir de cet état de l'art, il apparaît qu'au cours du frittage laser des polymères un très grand nombre de paramètres entrent en jeu.

En effet, les paramètres relatifs au procédé, tels que les températures de préchauffage, la puissance du laser ou l'épaisseur des couches ont une grande influence sur les propriétés finales des pièces. Ainsi le contrôle de ces paramètres va être un point essentiel afin d'obtenir des pièces dont les propriétés seront reproductibles à chaque nouvelle fabrication.

De plus, les paramètres relatifs aux poudres et aux polymères utilisés jouent également un rôle essentiel. Ainsi la granulométrie et la morphologie des poudres sont des paramètres qui vont intervenir au cours de la phase d'étalement et lors de la constitution du lit de poudre. Il semble également que ces paramètres aient un impact plus ou moins direct sur la microstructure des pièces frittées, par le biais de la densité du lit de poudre et donc de la porosité résiduelle. La coalescence étant l'un des phénomènes principaux impliqués lors du procédé, les paramètres affectant le comportement en phase fondue ont aussi une influence importante sur la microstructure des pièces. De plus, l'énergie à fournir à la poudre pour que le polymère atteigne la viscosité nécessaire à la coalescence des particules dépend de la nature et de la structure du polymère. Par la suite, le comportement au moment du refroidissement du polymère va également dépendre de ces mêmes paramètres. Ainsi, la masse molaire, les propriétés thermiques et le taux de cristallinité jouent un rôle primordial au cours du frittage.

Ces différents paramètres relatifs au procédé et au matériau sont régulièrement cités dans la littérature, mais leur impact lors du frittage a rarement été étudié de manière approfondie.

De plus, parmi les nombreux freins au développement de ce procédé les aspects économiques et écologiques jouent un rôle essentiel. Ainsi, la réutilisation de la poudre (très onéreuse) non exposée au rayon laser est un enjeu essentiel. Jusqu'à présent aucune étude poussée n'a été menée sur la dégradation des poudres lors du procédé et sur l'influence de ces dégradations sur les propriétés des pièces.

Par conséquent, c'est avec l'objectif d'approfondir les connaissances sur les mécanismes entrant en jeu au cours du frittage et sur les différents paramètres impactant ces mécanismes que nous avons construit notre étude. Ces nouvelles connaissances permettront par la suite de faciliter le développement de nouvelles matières destinées au frittage laser, celles-ci étant aujourd'hui restreintes presque exclusivement aux polyamides 12 et 11, ce qui limite les applications en tant que pièces fonctionnelles.

III. Caractérisation des poudres

Cette étude est consacrée au polyamide 12. Comme évoqué précédemment il s'agit du polymère le plus utilisé en frittage laser, notamment en raison de ses propriétés thermiques particulièrement adaptées à ce type de procédé. Pour mener à bien nos travaux, nous avons choisi trois poudres commerciales dédiées au procédé de frittage laser : l'Innov PA 1550[®], commercialisée par la société Exceltec, le Duraform PA[®] de la société 3D Systems et le PA 2200[®] de la société EOS. L'utilisation de ces trois poudres va nous permettre notamment de mettre en évidence l'influence des propriétés à l'état solide ainsi que des caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux sur les propriétés finales des pièces.

L'objectif de cette caractérisation est de mettre en évidence les différences (ou les similitudes) entre les poudres, afin d'expliquer par la suite les différents comportements des poudres observés lors du frittage.

III.1. Analyse granulométrique

Les analyses granulométriques ont été effectuées par granulométrie laser au moyen d'un granulomètre de type Mastersizer 2000 de Malvern Instruments, utilisé en voie sèche. Cet appareil permet de réaliser des mesures de répartition granulométrique de poudre dans la gamme de taille de particules 0,02 à 2000 μm . La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Dans le cadre des mesures effectuées avec cette technique on considère les particules comme :

- Sphériques, non poreuses et opaques
- De diamètre supérieur à la longueur d'onde
- Suffisamment éloignées les unes des autres
- Animées d'un mouvement aléatoire
- Diffractant la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

La Figure A.28 présente les résultats obtenus pour les trois poudres. Trois formes de distributions granulométriques différentes sont mises en évidence. La poudre Innov PA possède une distribution granulométrique étroite avec un d_{50} égal à 42.7 μm . Les poudres Duraform PA et PA 2200 ont, elles, une distribution plus large avec un d_{50} égal à 58.9 μm et 58.4 μm respectivement. De plus une distribution bimodale est observée pour la poudre Duraform PA, avec une partie de sa distribution de taille moyenne autour de 60 μm et une autre autour de 8 μm . Sachant qu'ici c'est la fraction volumique qui est représentée en fonction de la taille on peut penser que la poudre Duraform PA contient un très grand nombre de fines particules.

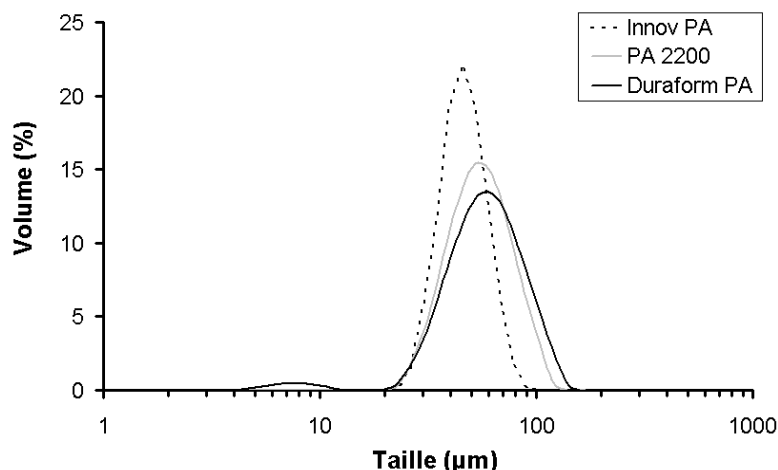


Figure A.28: Répartition granulométrique de l'Innov PA, du Duraform PA et du PA 2200

III.2. Analyse de forme

III.2.1. Par imagerie en MEB

Afin de fournir une visualisation de la forme et de la taille des particules de poudre, une analyse par MEB a été effectuée. La Figure A.29 présente les grains de poudres de l'Innov PA, du Duraform PA et du PA 2200.

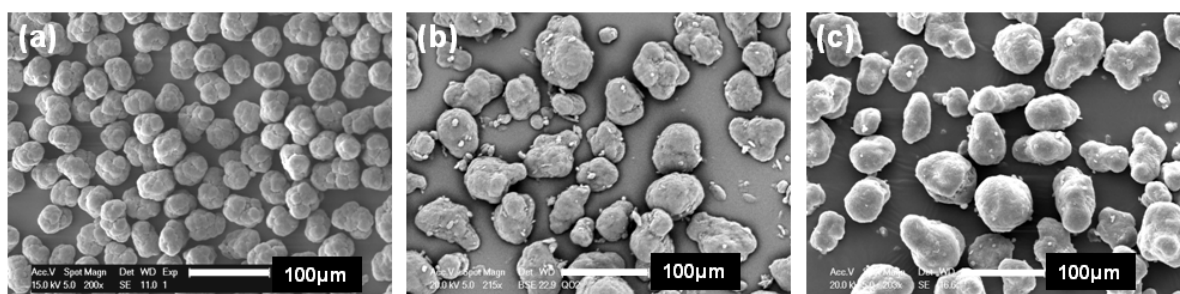
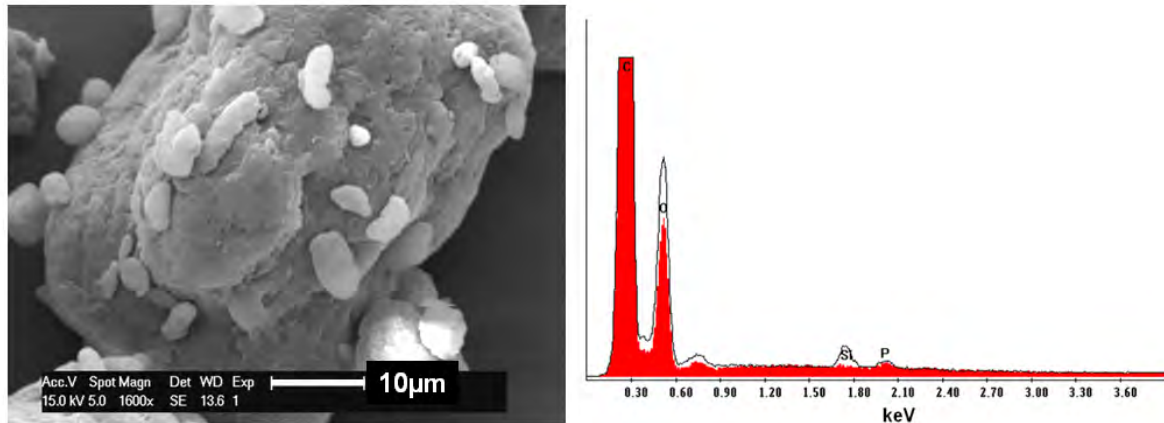


Figure A.29 : Visualisation en MEB de particules de poudre Innov PA (a), Duraform PA (b) et PA 2200 (c)

Comme en granulométrie, on observe deux catégories de poudres différentes. En effet la poudre Innov PA est constituée de particules de forme relativement régulière et sphérique et de taille assez uniforme qui semblent être constituées de plusieurs grains soudés entre eux. Les poudres Duraform PA et PA 2200 sont constituées de particules plus irrégulières de taille moyenne correspondant à la valeur observée en granulométrie laser, autour de 59 μm. Ces particules sont mélangées à d'autres beaucoup plus fines présentes en plus grand nombre, ce qui confirme la distribution bimodale observée en granulométrie laser pour la poudre Duraform PA. La présence de cette seconde population n'a pu être mise en évidence par granulométrie laser pour le PA 2200 probablement en raison de la faible contribution en volume de celle-ci par rapport aux grains de plus gros diamètre. En effet les fines particules

constituant cette poudre semblent être présentes en plus faible quantité que pour la poudre Duraform PA.

La Figure A.30 présente la morphologie des grains de poudre de Duraform PA de manière beaucoup plus détaillée, ainsi que l'analyse EDX effectuée à la fois sur le grain principal et sur les fines particules.



On peut remarquer que les fines particules apparaissent de manière plus claire que les grosses, laissant supposer que ces particules sont constituées d'éléments chimiques avec un numéro atomique plus élevé. Nous savons que les poudres étudiées sont formulées avec des agents de coulabilité tels que la silice, il est possible que ces fines particules soient constituées en partie de tels composés. Par conséquent l'analyse EDX a été effectuée à la fois sur les grosses et les fines particules afin de détecter la présence éventuelle de l'élément silicium. Cette analyse a révélé une plus grande concentration des éléments silicium et oxygène pour les fines particules, confirmant la présence de silice en plus grande quantité dans ces particules. Il est aussi envisageable que ces particules soient constituées en totalité de silice. Une analyse identique a été effectuée sur la poudre PA 2200, mettant en évidence des résultats similaires.

La Figure A.31 présente la structure détaillée d'un grain de poudre PA 2200. De nombreuses taches très claires apparaissent à la surface du grain. Une analyse EDX a été effectuée sur ces taches ainsi que sur la matrice polymère : elle a révélé que ces taches sont constituées de TiO_2 , utilisé comme agent blanchissant pour réduire le jaunissement des pièces frittées au cours de leur utilisation [Baumann 2004].

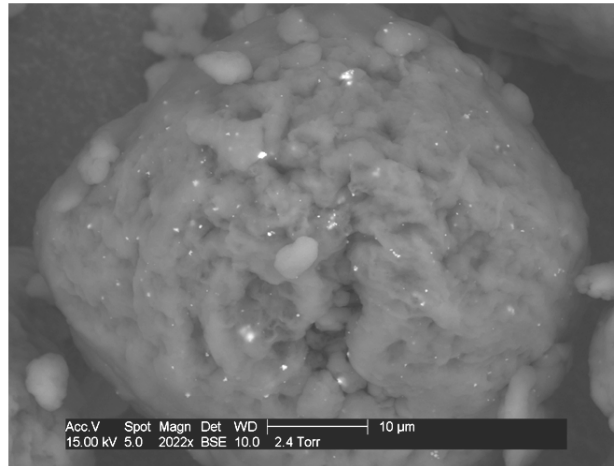


Figure A.31 : Morphologie d'un grain de poudre PA 2200

Cette analyse par MEB a donc permis de mettre en évidence une forte similarité en termes de morphologie et de distribution en taille de particules entre les poudres Duraform PA et PA 2200. La poudre Innov PA se distingue principalement par sa plus grande régularité de forme et le resserrement de sa distribution granulométrique.

III.2.2. Analyse de forme par analyse d'image

La forme des particules de poudres joue un rôle essentiel sur la coulabilité et la densité apparente de la poudre. Une forme de particule lisse et sphérique favorise la coulabilité et améliore la densité apparente.

La mesure de l'indice de circularité a été choisie pour caractériser la forme des particules. Cette mesure a été effectuée par analyse des images obtenues par microscopie optique et avec l'aide du logiciel ImageJ. La circularité est obtenue par la formule⁷ :

$$Circularité = \frac{Périmètre^2}{4\pi * Surface} \quad \text{Equation A.5}$$

Dans le cas d'un disque, l'indice de circularité est minimal et est égal à 1.

Les valeurs obtenues pour les particules constituant les poudres Innov PA, Duraform PA et PA 2200⁸ sont de 1.17 ± 0.05 , 1.29 ± 0.12 et 1.27 ± 0.10 respectivement. Ces résultats ont été obtenus sur une moyenne de plus de 50 particules. Les particules de poudre n'ayant pas une forme aplatie mais au contraire une forme régulière sur tout le volume, on peut assimiler cette valeur de circularité à la sphéricité. Ainsi, comme le suggéraient les images obtenues par microscopie électronique, les particules d'Innov PA possèdent une forme plus sphérique que les particules constituant les deux autres poudres. De plus, les valeurs des écarts types montrent que les particules de poudre Innov PA possèdent une forme plus régulière.

⁷ Plusieurs définitions existent pour la circularité.

⁸ Les mesures de circularité pour les poudres Duraform PA et PA 2200 ont été effectuées uniquement sur les grosses particules.

III.3. Coulabilité et densités apparentes

Lors du procédé de frittage laser l'étape de chargement de la poudre dans la machine ainsi que la phase d'étalement nécessitent l'utilisation d'une poudre possédant de bonnes propriétés d'écoulement. De plus, la densité du lit de poudre avant le passage du laser joue un rôle primordial sur les propriétés finales des pièces frittées. Ainsi, il est important de caractériser la densité apparente des poudres et leur comportement pendant l'écoulement.

Pour étudier la coulabilité, une caractérisation du temps d'écoulement de la poudre à travers un cône (Figure A.32) a été réalisée en suivant la norme ASTM D 1895⁹.

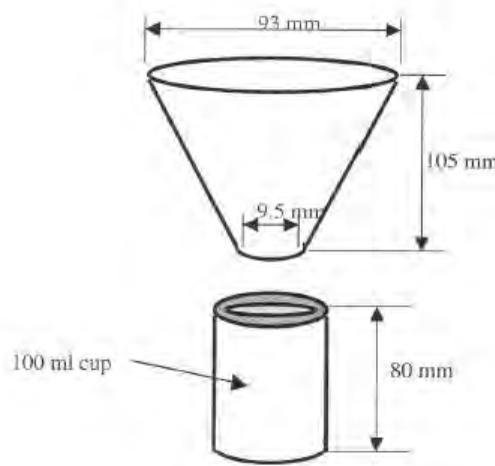


Figure A.32 : Dispositif de mesure de l'écoulement et de la densité apparente

La méthode A (utilisée ici) est équivalente à la norme ISO R 60. La coulabilité est définie comme étant la mesure du temps nécessaire à une quantité standard de matériau pour s'écouler à travers un cône de dimensions normalisées. Pour déterminer la coulabilité, le protocole de mesure est le suivant :

- Prélever un échantillon de matériau de masse égale à 100 fois la densité du matériau après la mise en forme (valeur fixée par la norme). L'échantillon ne doit pas contenir d'amas. Ici 102 g de poudre (la densité du Polyamide 12 est d'environ 1.02 g/cm³) tamisée avec un tamis de taille 180µm, pour éviter tout agglomérat, a été utilisée pour chaque essai.
- Avec le matériel installé comme illustré à la Figure A.32, fermer l'extrémité basse du cône avec la main ou avec un objet plat et verser avec précaution l'échantillon dans le cône.
- Ouvrir le bas du cône et lancer le chronomètre au même instant.
- Laisser le matériau s'écouler librement dans le récipient de mesure puis arrêter le chronomètre quand le dernier grain de matériau quitte le cône.

L'incertitude dans notre cas était de 1 seconde.

⁹ Mesure pratiquée à température ambiante.

La densité apparente est définie comme la masse par unité de volume du matériau, incluant les vides intergranulaires du matériau testé. Pour la mesurer, le matériel utilisé est représenté sur la Figure A.32, il est composé d'un récipient cylindrique d'une capacité de 100 mL exactement, ayant un diamètre intérieur égal à la moitié de sa hauteur interne, et d'un entonnoir de diamètre d'ouverture de 9.5 mm monté à 38 mm au dessus du récipient de mesure.

La procédure de mesure est la suivante :

- Obstruer l'ouverture de l'entonnoir avec la main ou une feuille de papier puis verser un volume de 115 mL de poudre. Libérer l'ouverture et laisser la poudre s'écouler librement dans le récipient cylindrique.

- Une fois que la totalité de la poudre s'est écoulée dans le récipient, racler l'excès sans le remuer et peser la quantité de poudre contenue dans le récipient. Enfin calculer la masse en grammes d' 1 cm^3 de la poudre.

Les résultats des essais sont présentés dans le tableau suivant :

	Densité apparente (g/cm^3)	Temps d'écoulement (s)
Innov PA	0.5	49
Duraform PA	0.43	60
PA 2200	0.43	52

Tableau A.4 : Résultats pour la densité apparente et le temps d'écoulement

Les résultats obtenus pour la densité apparente sont dans la continuité de ceux trouvés précédemment ; deux comportements différents se dégagent. Le premier conduit à une densité apparente élevée autour de 0.5 g/cm^3 pour la poudre Innov PA. Le second conduit à une densité apparente plus faible autour de 0.43 g/cm^3 pour les poudres Duraform PA et PA 2200. Ces résultats sont en contradiction avec ceux constatés dans la littérature (cf. paragraphe A.2.4.1.1) qui montrent qu'une distribution granulométrique large conduit à une fraction de vide plus faible. Il semble donc que la sphéricité joue un rôle plus important sur la densité apparente que la distribution granulométrique, notamment en réduisant les frictions interarticulaires et donc en facilitant le réarrangement des grains.

Le temps d'écoulement de la poudre Duraform PA est nettement plus élevé que les autres, de plus dans certains cas la poudre s'agglomère et ne s'écoule plus. Ainsi, de la même manière que pour la densité apparente, la sphéricité joue probablement un rôle prépondérant sur cette propriété. De plus le temps d'écoulement plus faible mesuré pour la poudre PA 2200 montre qu'une plus grande quantité de fines particules tend à réduire la coulabilité.

III.4. Mesure de densité des matériaux par pycnométrie à l'hélium

Afin de connaître de manière précise la densité des deux matériaux bruts, la pycnométrie à hélium a été utilisée. Cette méthode permet de mesurer le volume de gaz (Hélium) déplacé par une masse connue de poudre, ce qui permet de connaître la densité réelle du matériau. La limite pour toute forme de pycnométrie est l'incapacité d'accès du fluide utilisé (ici l'hélium) aux porosités fermées. Ainsi, la masse volumique obtenue peut être plus faible que la masse volumique absolue du matériau en cas de présence de porosité fermée dans les grains de poudre.

Les valeurs de densité obtenue pour l'Innov PA, le Duraform PA et le PA 2200 sont de 1.046 g/cm³, 1.056 g/cm³ et 1.060 g/cm³ respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à la masse volumique du polyamide 12 donnée dans la littérature (autour de 1.02 g/cm³). Ceci peut s'expliquer par la présence de silice, de masse volumique plus élevée que le polymère (environ 2.5 g/cm³), et par un taux de cristallinité plus important dans la poudre native¹⁰. De plus, dans le cas du PA 2200 la présence de TiO₂ augmente également la masse volumique de la poudre.

III.5. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La CES conduit à un fractionnement suivant la taille des macromolécules, c'est-à-dire suivant l'ordre de grandeur de leur volume hydrodynamique en solution. Elle consiste à éluer une solution d'espèces chimiques de masses molaires différentes dans une colonne contenant, en tant que phase stationnaire, des grains d'un matériau (gel) présentant une structure poreuse. Cette séparation est basée sur la différence de pénétration des chaînes dans les pores du gel. La taille étant en général proportionnelle à la masse molaire, on obtient un fractionnement des espèces qui sortent par ordre décroissant de masse molaire.

Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_n et M_w), ainsi que l'indice de polymolécularité et le pourcentage de faibles masses sont présentés dans le Tableau A.5 pour les trois matériaux.

Les résultats obtenus montrent deux types de distributions en masse molaires différentes. Les poudres Duraform PA et PA 2200 ont des masses molaires, en poids comme en nombre, quasi identiques alors que la poudre Innov PA possède une masse molaire en poids presque deux fois plus élevée, laissant présager d'une viscosité à l'état fondu plus importante¹¹. De plus la quantité de chaînes plus courtes ou de monomères semble plus élevée pour cette poudre par rapport au deux autres au regard de l'indice de polymolécularité plus élevé et au pourcentage de faibles masses également plus important.

¹⁰ La masse volumique de la phase amorphe du polyamide 12 est égale à 0.990 g/cm³ contre 1.034 g/cm³ pour la phase cristalline γ [Kohan 1995]. La phase cristalline α , le plus souvent très minoritaire, a une masse volumique de 1.085 g/cm³.

¹¹ En théorie la viscosité limite Newtonienne pour un polymère varie avec le cube de la masse molaire si celle-ci se situe au dessus de la masse critique d'enchevêtrement. Expérimentalement un exposant égal à 3.4 est obtenu.

Echantillon	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	IP	% faibles masses
Innov PA	18 080	129 196	7.15	6.68
Duraform PA	16 190	75 053	4.64	5.21
PA 2200	15 986	73 646	4.61	5.31

Tableau A.5 : Résultats de l'analyse par CES

III.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC a été utilisée pour mesurer et comparer les températures de cristallisation et de fusion des deux poudres ainsi que leur enthalpie de fusion. L'appareil utilisé est une DSC Q20 de Thermal Analysis, les mesures ont été effectuées sous balayage d'azote et pour des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10°C/min. Deux cycles ont été effectués. Le but de cette analyse est simplement de comparer les poudres. Le comportement à la fusion et à la cristallisation de l'Innov PA sera traité bien plus en profondeur lors de la partie B.3.

Les enthalpies de fusion ont été mesurées entre 140°C et 190°C, les taux de cristallinité χ_c ont été calculés selon l'Equation A.6¹². L'enthalpie de fusion prise comme référence pour le polyamide 12 100% cristallin (ΔH_f°) est de 209.3 J/g [Gogolewski 1980]. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau A.6. On observe que les poudres Duraform PA et PA 2200 possèdent une fenêtre de frittage¹³ (différence entre la température de fusion et de cristallisation lors du premier cycle) plus large que l'Innov PA. Les taux de cristallinité sont presque identiques pour les trois poudres lors de chacun des cycles. Cependant on peut noter en comparant le premier et le second passage (ou cycle) que le taux de cristallinité est environ deux fois plus faible pour les poudres fondues puis recristallisées, par rapport à la forme native¹⁴.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100 \quad \text{Equation A.6}$$

¹² Dans ce cas le taux de cristallinité correspond donc à un pourcentage massique.

¹³ La fenêtre de frittage « W » a été plus amplement décrite dans le paragraphe A.2.4.2.

¹⁴ Les modes de synthèse ou bien la technique de précipitation employés pour obtenir les poudres permettent un réarrangement des chaînes macromoléculaires alors que celles-ci sont encore en croissance, conduisant à un taux de cristallinité plus important que celui obtenu par fusion puis recristallisation.

		Température de fusion (°C)		Température de cristallisation (°C)		ΔH_f (J/g)	X_c (%)
		Onset	T max	Onset	T max		
Innov PA	1 ^{er} passage	174.6	180.6	153.7	150.9	104	49.7
	2 ^{eme} passage	171.9	176.4	153.4	150.5	52.2	24.9
Duraform PA	1 ^{er} passage	178.9	183.5	152.1	147	109.7	52.4
	2 ^{eme} passage	171.8	176.9	151.4	145.9	51	24.4
PA 2200	1 ^{er} passage	178.5	185	154.8	148.1	111.3	53.2
	2 ^{eme} passage	172.5	177.1	155	148	52.5	25.1

Tableau A.6 : Résultats de DSC pour les deux poudres

III.7. Conclusion sur la caractérisation des poudres

En conclusion de cette caractérisation des différentes poudres, on peut noter les fortes similarités entre les poudres Duraform PA et PA 2200. On peut donc penser que les modes de synthèses de ces polymères ainsi que les procédés d'obtention de ces poudres sont identiques.

Il est à noter qu'aucune analyse rhéologique n'a été présentée lors de cette partie, et ce pour deux raisons principales :

- Les polyamides 12 constituant les poudres Duraform PA et PA 2200 post-condensent. Ce phénomène faisant varier la masse molaire moyenne et donc les propriétés à l'état fondu des polymères avec le temps¹⁵, il empêche toute analyse rhéologique dans des conditions stables.

- Une analyse approfondie des propriétés viscoélastiques du polyamide 12 constituant la poudre Innov PA sera présentée dans la partie B.4.

¹⁵ La post condensation du PA 2200 sera caractérisée lors du paragraphe A.6.

IV Fabrication et caractérisation des pièces frittées

La méthode de fabrication des pièces frittées est identique pour toutes les études présentées dans la partie A. L'objectif de cette méthode est d'obtenir suffisamment d'échantillons pour permettre les caractérisations envisagées, tout en faisant varier un maximum de paramètres relatifs au procédé.

IV.1 Méthode de fabrication des pièces frittées

Les pièces frittées ont été fabriquées à l'aide d'une machine 3D Systems de type Sinterstation HiQ. Cette machine de frittage est située sur le site de la plateforme technologique IDPro à Givors (69).

Lors de chaque fabrication, cinq éprouvettes de traction et de flexion ont été frittées avec sept densités d'énergies E_p différentes, calculées selon l'Equation A.7 [Morgan 2004]¹⁶.

$$E_p = \frac{P}{\pi r^2} \frac{2r}{v} \frac{2r}{e} \quad \text{Equation A.7}$$

avec P la puissance du laser en Watts, r le rayon du laser en cm, v la vitesse de balayage en cm.s^{-1} et e l'espacement entre chaque balayage du laser en cm. Ainsi la densité d'énergie s'exprime en J/cm^2 .

Le premier terme de l'équation correspond à l'intensité du laser, le second au temps d'exposition, et le troisième terme correspond au nombre d'expositions.

Les différents niveaux de densités d'énergie ont été obtenus en faisant varier la puissance du laser et en fixant l'espacement entre chaque balayage du Laser à 0.15 mm et la vitesse de balayage à 5000 mm/s. Le Tableau A.7 récapitule les différentes densités d'énergies utilisées. Celles-ci auraient pu être obtenues en faisant varier l'espacement e , mais le fait que la direction de balayage du laser soit aléatoire au fil des couches ajoute un paramètre supplémentaire non maîtrisable pouvant compliquer la compréhension des mécanismes de frittage.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Puissance Laser (W)	8	10	12	14	16	18	20
E_p (J/cm^2)	1.36	1.7	2.04	2.38	2.72	3.06	3.4

Tableau A.7: Récapitulatif des densités d'énergie utilisées pour la fabrication des différentes séries d'échantillons

¹⁶ Le concept de densité d'énergie a été introduit dans le paragraphe A.2.3.3. L'équation utilisée par Morgan et al dans leur étude a été choisie car sa formule semblait la plus cohérente avec l'énergie réellement fournie à la poudre, celle-ci tenant compte du rayon du laser.

Ces éprouvettes étaient reliées à un support, comme le montre la Figure A.33, afin de faciliter le dépoufrage. Cet ensemble de pièces (appelé « grappe ») a été fritté dans la zone du bac de frittage pour laquelle la densité des pièces était maximale et relativement constante. Cette zone a été déterminée lors d'une étude préliminaire décrite dans le manuscrit de la thèse menée par Amir Msakni en parallèle à celle-ci au sein du projet Calypso [Msakni 2012]. Ainsi, pour chaque fabrication sept grappes ont été frittées pour sept densités d'énergie différentes.

Le support possède la même section que la partie utile des éprouvettes de traction, il a donc été utilisé lui aussi pour la caractérisation des pièces frittées selon les techniques décrites dans la partie suivante. Ainsi une corrélation pertinente a pu être mise en évidence entre la microstructure des pièces et leurs propriétés mécaniques.

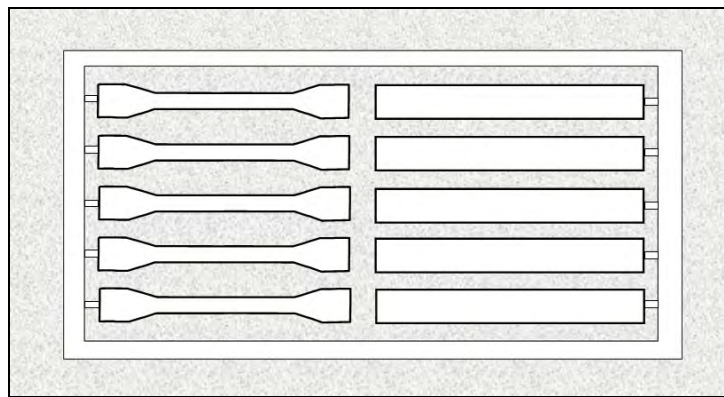


Figure A.33: Schématisation d'une « grappe » d'éprouvettes

IV.2. Méthodes de caractérisation des pièces frittées

Dans le but de caractériser les propriétés finales des pièces frittées, deux types d'analyses ont été menés : une analyse microstructurale dans un premier temps, puis dans un deuxième temps une analyse des propriétés mécaniques, l'objectif étant de corréler la microstructure aux propriétés mécaniques.

IV.2.1. Mesure de densité des pièces

Les mesures de densité ont été effectuées par l'intermédiaire du principe d'Archimède, sur des échantillons préalablement imprégnés par du diiodométhane. Le dispositif utilisé est présenté sur la Figure A.34. Les échantillons ont tout d'abord été pesés à l'air, afin de déterminer leur masse m_a . Après imprégnation, ils ont été à nouveau pesés à l'air. On obtient la masse $m_{a(CH_2I_2)}$. Enfin, ils ont été pesés une dernière fois dans l'eau pour obtenir la masse $m_{H_2O(CH_2I_2)}$. L'imprégnation au diiodométhane, qui est un composé immiscible avec l'eau, permet d'empêcher l'eau de pénétrer dans la porosité ouverte des échantillons. Ainsi, la masse volumique de l'échantillon a pu être déterminée par l'intermédiaire de l'Equation A.8.

$$\rho = \frac{m_a}{m_{a(CH_2I_2)} - m_{H_2O(CH_2I_2)}} \rho_{(H_2O)} \quad \text{Equation A.8}$$

Connaissant la masse volumique des poudres natives, obtenues grâce aux mesures en pycnométrie à hélium, les différents taux de porosités ont pu être calculés par l'intermédiaire des Equations A.9, A.10 et A.11.

$$Porosité_{(totale)} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{poudre}} \right) * 100 \quad \text{Equation A.9}$$

$$Porosité_{(fermée)} = Porosité_{(totale)} - Porosité_{(ouverte)} \quad \text{Equation A.10}$$

$$Porosité_{(ouverte)} = \frac{(m_{aCH_2I_2} - m_a) \rho}{\rho_{CH_2I_2} m_a} * 100 \quad \text{Equation A.11}$$

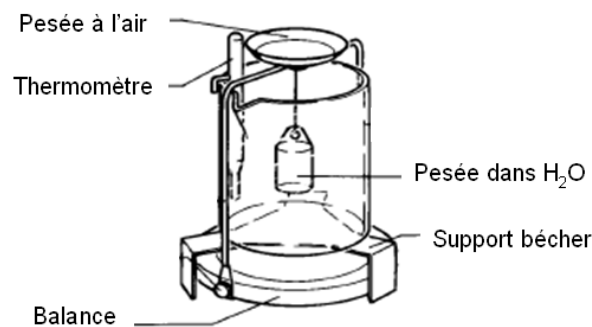


Figure A.34: Dispositif de mesure de densité

Cette technique permet donc d'obtenir à la fois la fraction volumique de porosité ouverte et de porosité fermée. Toutefois, on peut supposer que le diiodométhane ne peut pas infiltrer la totalité de la porosité ouverte. Ainsi, même si la valeur de la porosité totale mesurée est conforme à la réalité, les valeurs de porosité ouverte et fermée ne seront qu'une estimation, i.e. la porosité ouverte aura tendance à être sous-estimée et la porosité fermée surestimée.

IV.2.2. Analyse par tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X a été utilisée afin de caractériser la distribution de la porosité dans les échantillons ainsi que la taille et la forme des pores. Cette technique permet la reconstruction d'images en coupe d'un objet à trois dimensions. Au cours de l'analyse l'échantillon est traversé par un faisceau de rayons X, le faisceau transmis est recueilli par un détecteur. L'image radiographique formée est communément appelée projection. Après rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à la direction horizontale du détecteur, une nouvelle projection est obtenue. Le nombre de projections, et donc le pas de rotation de l'échantillon, varie suivant le type d'appareil et la résolution. A l'aide des différentes projections obtenues, une image numérique est calculée et est reconstruite en niveau de gris dont chacun traduit point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident [Maire 2001]. Cette technique permet donc d'obtenir une image en trois dimensions

de la pièce analysée. La Figure A.35 présente de manière schématique le fonctionnement d'un tomographe industriel du même type que celui que nous avons utilisé.

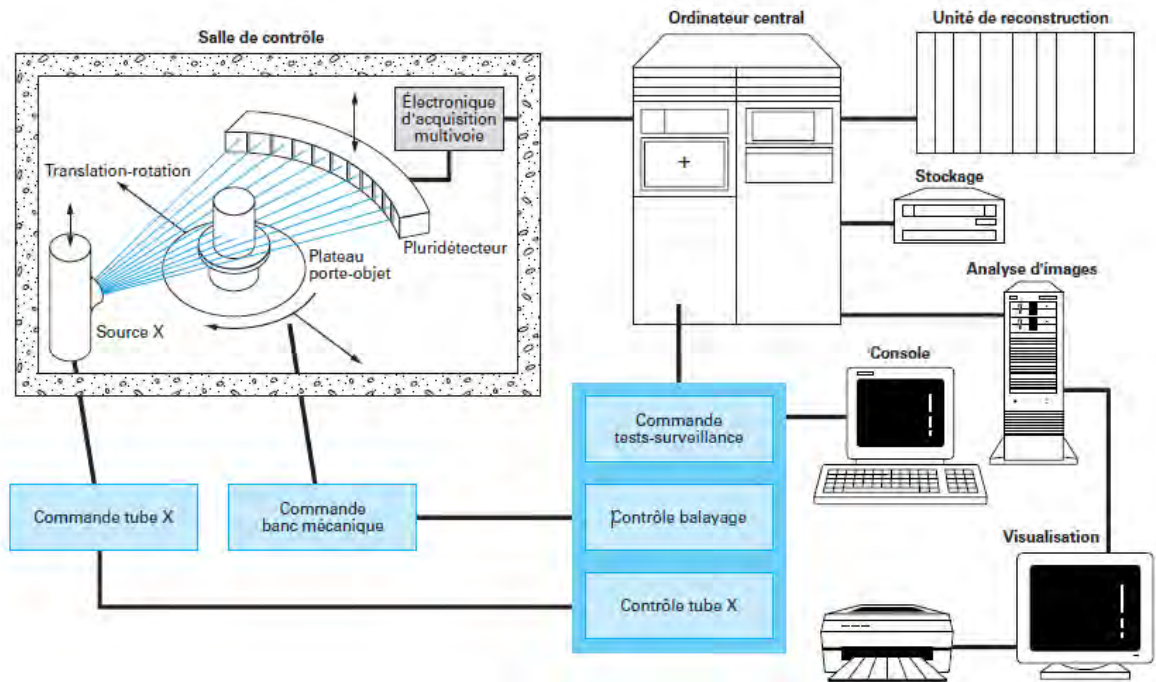


Figure A.35: Composition d'un tomographe industriel

L'image en trois dimensions obtenue est constituée de voxels. Le voxel est l'entité équivalente du pixel en trois dimensions. La caractérisation de la porosité est effectuée par le biais d'analyse d'images (chaque image correspondant à une coupe de l'échantillon d'épaisseur 1 voxel) grâce à la différence de niveau de gris entre le polymère et le vide. Le niveau de gris est un entier qui varie entre 0 et 255 et est défini pour chaque voxel de l'image (cf. Figure A.36).

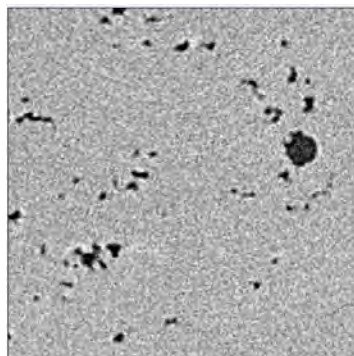


Figure A.36: Image en niveau de gris d'un échantillon observé par tomographie aux rayons X. Le nombre de voxels est de 450*450 voxels et la dimension d'1 voxel égale à 4*4*4 μm

Le seuillage de chaque image, grâce au logiciel Image J, permet de distinguer la porosité du polymère en transformant l'image de niveau de gris en une image binaire. Cette binarisation consiste à attribuer la valeur 1 à chacun des voxels dont la valeur en niveau de gris est

supérieure à un certain seuil, et 0 sinon. La binarisation de l'image de la Figure A.36 est présentée sur la Figure A.37.

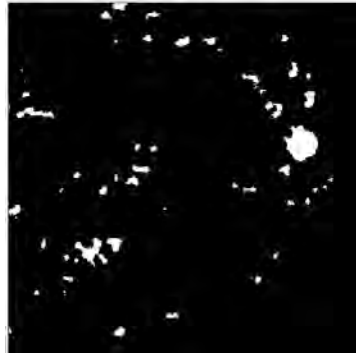


Figure A.37: Image binarisée de la Figure A.36, la porosité apparaît en blanc.

Suite à cette binarisation les pores sont donc identifiés au sein de la matrice polymère. Une visualisation de la répartition en trois dimensions de la porosité dans la pièce devient possible (cf. Figure A.38). De plus la porosité de l'échantillon peut être calculée en faisant le rapport entre la quantité de voxels attribuée à la porosité et le nombre total de voxels.

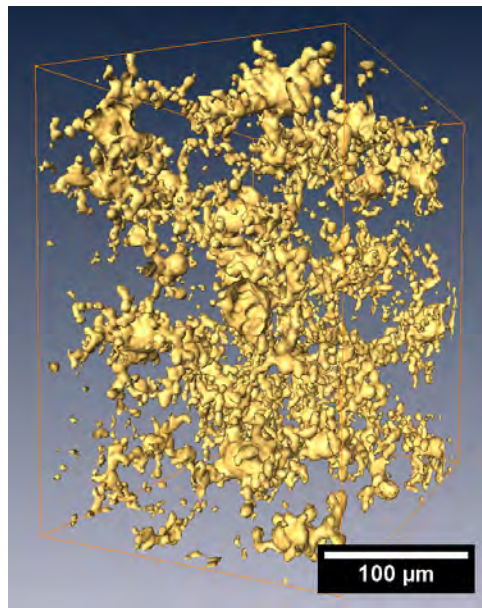


Figure A.38: Représentation en trois dimensions d'une pièce frittée

Un numéro est attribué à chaque porosité et un grand nombre d'informations est extrait des données sur la morphologie de chacune d'entre elles, telles que le volume (en voxels), l'orientation ou la sphéricité.

Ainsi, pour chaque analyse de tomographie RX il a été possible de calculer un volume moyen de pore et le nombre de pores par unité de volume. De plus, les distributions en volume et en nombre de la taille des pores peuvent être calculées. Ces distributions sont similaires à celles que l'on utilise pour l'analyse de poudres. Pour chaque échantillon, on a donc pu extraire le V_{50} (équivalent du d_{50} pour les poudres), et l'indice de polydispersité IP.

Dans le cadre de nos analyses un tomographe « v|tome|x s » a été utilisé avec une résolution de 4 μm (chaque voxel correspond donc à un cube de 4 μm de côté) afin de permettre la visualisation complète de la section de nos échantillons. L'énergie incidente du faisceau de RX était de 50kV et les images reconstruites ont été obtenues par l'intermédiaire de 900 projections.

IV.2.3. Analyse de la microstructure par microscopie optique

Afin de caractériser la taille des sphérolites ou de détecter la présence de particules natives dans les échantillons, la microscopie optique a été utilisée. Des coupes de 4 μm d'épaisseur obtenues par microtomie ont été placées sur une lame de verre puis plongées dans une goutte d'huile à immersion, le tout a été recouvert par une lamelle de verre puis observé avec différents grossissements.

IV.2.4. DSC

Le taux de cristallinité des pièces a été mesuré par DSC. L'appareil utilisé est une DSC Perkin Elmer Pyris Diamond. Une rampe de 10°C/min était appliquée aux échantillons entre 20°C et 220°C. La masse de chaque échantillon était de 7 mg \pm 1 mg. L'enthalpie de fusion a été mesurée par intégration entre 150°C et 200°C et le calcul du taux de cristallinité a été effectué selon l'Equation A.6. Le taux de cristallinité pour chaque échantillon a été obtenu en faisant la moyenne de trois mesures pratiquées sur trois prélèvements différents.

IV.2.5. Mesure des propriétés mécaniques

Des essais de traction et de flexion trois points ont été réalisés afin de déterminer les propriétés mécaniques des pièces frittées et des éprouvettes de référence injectées.

Avant chaque essai les éprouvettes ont été séchées à 60°C sous vide pendant 60 heures, puis stockées au minimum trois jours à 23°C \pm 2°C dans une atmosphère à 0% d'humidité.

Les essais mécaniques ont été réalisés sur une machine MTS Systems de modèle 2/M équipée d'une cellule de 10 kN et située dans une pièce où la température était contrôlée à 23°C \pm 2°C.

Les essais de traction ont été effectués pour déterminer l'allongement à la rupture, la contrainte maximale ainsi que la contrainte à la rupture, et ce pour une vitesse de traverse de 20 mm/min. Les éprouvettes utilisées pour ces essais étaient de type 1BA selon la norme ISO 527-2. Les allongements à rupture n'ont pu être caractérisés à l'aide d'un extensomètre, et ont donc été calculés en prenant comme référence la longueur utile des éprouvettes de traction, soit 25mm.

Les essais de flexion trois points ont été réalisés sur la même machine d'essai pour déterminer le module de flexion. Ces essais ont été menés avec une vitesse de traverse de 1 mm/min sur des éprouvettes de dimensions 80 * 10 * 4 mm.

V. Etude expérimentale : influence des paramètres du procédé

V.1. Influence de l'énergie fournie par le laser

Pour cette étude, l'influence de la densité d'énergie E_p sur la microstructure et les propriétés finales des pièces a été analysée pour deux poudres seulement, l'Innov PA et le Duraform PA. Les pièces frittées ont été obtenues selon le protocole décrit dans le paragraphe A.4.1. Pour les deux poudres, les températures de préchauffage sont identiques : 130°C pour les deux bacs d'alimentation, 150°C pour le bac de fabrication et 173°C pour la surface du lit de poudre¹⁷.

V.1.1. Mesure de densité des pièces

La Figure A.39 montre dans un premier temps l'évolution de la porosité totale avec E_p . Une très nette diminution de la porosité est observée entre 1.36 J/cm² et 2.04 J/cm². Ensuite la porosité continue de diminuer faiblement jusqu'à une valeur de 5% à 6% du volume de la pièce. On peut remarquer que la porosité est supérieure pour les pièces frittées en Innov PA jusqu'à un seuil de densité d'énergie de 2.5 J/cm² environ.

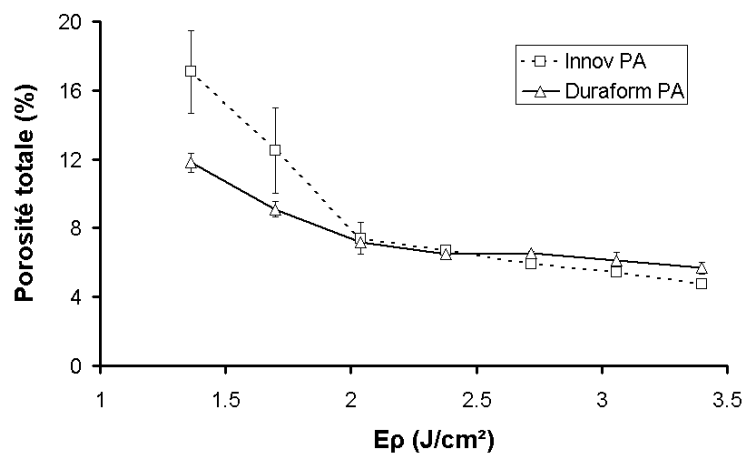


Figure A.39 : Evolution de la porosité totale avec la densité d'énergie E_p

La Figure A.40 présente l'évolution de la porosité ouverte et fermée avec E_p . Il apparaît clairement que la porosité ouverte est supérieure pour les échantillons frittés en Innov PA notamment pour les plus faibles valeurs d' E_p . En revanche la porosité fermée est plus faible pour ces échantillons quelle que soit la densité d'énergie fournie. Ces résultats expliquent ceux obtenus pour la porosité totale. Celle-ci est en effet plus importante pour les échantillons frittés en Innov PA aux densités d'énergies les plus faibles en raison d'un fort taux de porosité ouverte.

¹⁷ La description des différentes températures de chauffage de la machine de frittage est présentée dans le paragraphe A.2.3.1.

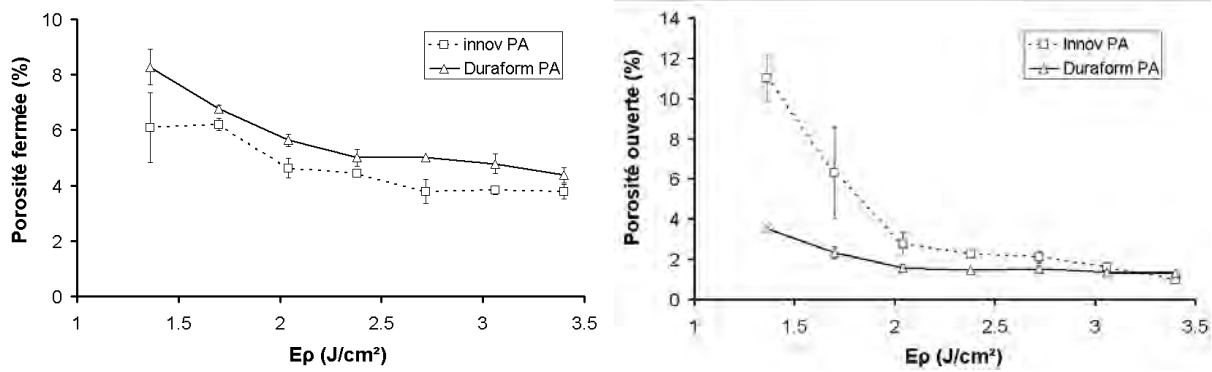


Figure A.40 : Evolution de la porosité fermée (à gauche) et ouverte (à droite) avec la densité d'énergie E_p

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement qu'appliquer une plus grande densité d'énergie lors du frittage va favoriser la densification. Ce résultat s'explique par une fusion plus complète des particules de poudre lorsque E_p augmente et donc une quantité de matière fondue plus importante après le passage du rayon laser. La densification semble ne pas avoir atteint sa valeur maximum même pour une densité d'énergie de 3.40 J/cm². A titre indicatif, la recommandation du constructeur de la machine de frittage qui a servi à cette étude correspond à une densité d'énergie de 2.38 J/cm².

V.1.2. Analyse par tomographie au rayons X

La Figure A.41 présente des images correspondant à des sections 2D, reconstruites par le tomographe, d'échantillons frittés pour différentes E_p . Sur ces figures la verticale correspond à la direction de fabrication des pièces, et les parties supérieure et inférieure correspondent bien aux faces supérieure et inférieure des pièces dans le bac de fabrication.

Pour les faibles E_p la séparation des couches apparaît clairement. Lorsque l'énergie fournie augmente, le soudage (que nous nommerons parfois « adhésion » sans référence à des propriétés de surface ni aux processus d'adhésion/adhérence) entre les couches s'améliore et la structure s'affine. La porosité ouverte est nettement visible aux extrémités latérales des pièces.

La porosité résiduelle est due à une coalescence et une densification trop partielles entre les couches. En utilisant une trop faible densité d'énergie la porosité créée par ce manque d'adhésion s'étend sur toute la surface de la pièce en débouchant sur les bords. Au fur et à mesure que l'énergie augmente l'adhésion s'améliore, fermant et isolant les pores et décalant la frontière entre la porosité ouverte et fermée vers les bords.

Une très nette différence de microstructure est observée entre les deux matériaux. La taille des pores est plus importante pour les échantillons en Duraform PA alors que leur nombre est plus faible. La porosité semble plus importante dans la partie supérieure des échantillons en Innov PA alors que pour les échantillons en Duraform PA la porosité semble uniforme sur toute l'épaisseur.

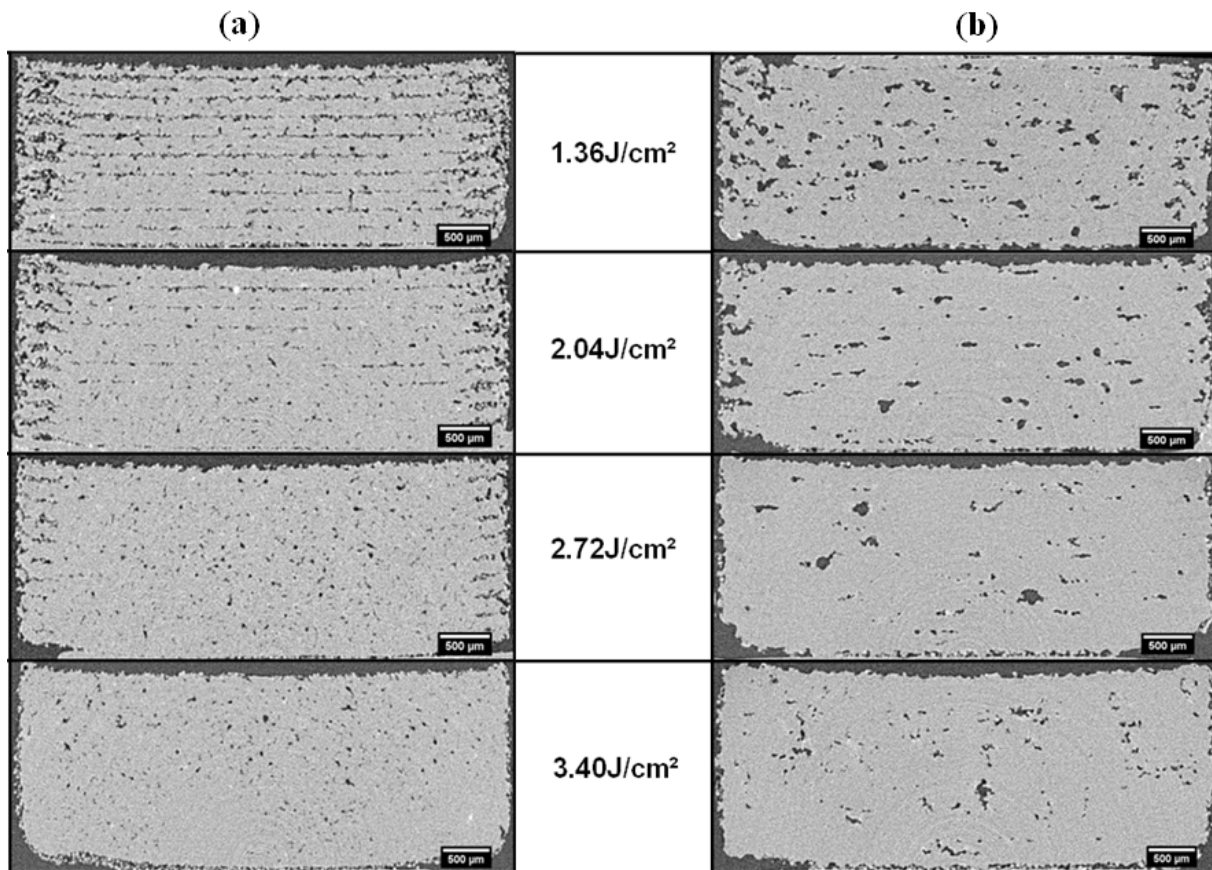


Figure A.41 : Coupes tomographiques d'échantillons d'Innov PA (a) et de Duraform PA (b) frittés pour différentes E_p

Les Figure A.42 et Figure A.43 présentent les profils de densité sur l'épaisseur des échantillons. Ces profils ont été calculés en mesurant pour chaque coupe la fraction surfacique de voxels correspondant à la porosité. Ce calcul a été effectué au cœur de la pièce sur 200 coupes par échantillon. L'épaisseur de la pièce correspond à la direction verticale sur la Figure A.41. La mesure de ces profils de densité révèle que la porosité est bien concentrée à l'interface des couches étalées lors du procédé. En effet la fraction de voxels correspondant à la porosité varie de façon périodique, la période correspondant à l'épaisseur des couches (100 μm).

Pour les échantillons en Innov PA et à partir de 2.04 J/cm² il apparaît clairement que la porosité est plus faible dans la partie inférieure des pièces. Pour ces mêmes échantillons, à faible E_p la porosité est très élevée une couche sur deux. Ce phénomène reste assez flou mais on peut supposer qu'il est inhérent au procédé. Le sens d'étalement de la poudre par le rouleau et/ou probablement le trajet de balayage du laser sont différents une couche sur deux, provoquant ainsi des différences lors de la formation de la porosité suivant les couches. En effet, les concepteurs de machines de frittage s'attachent à faire varier le sens de balayage du laser pour chaque couche afin d'éviter la création de points chauds qui pourraient causer des différences de retrait au moment du refroidissement, voire la dégradation du matériau [Kruth 2004, Senthilkumaran 2009].

Pour les échantillons en Duraform PA la différence est moins marquée entre les échantillons. On remarque surtout une différence d'amplitude de la période, celle-ci diminuant lorsque l'énergie fournie augmente.

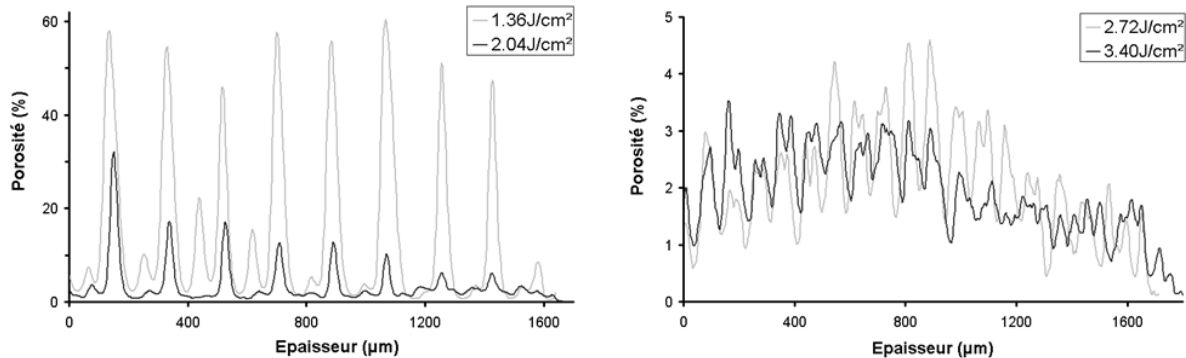


Figure A.42 : Répartition de la porosité sur l'épaisseur des échantillons en Innov PA

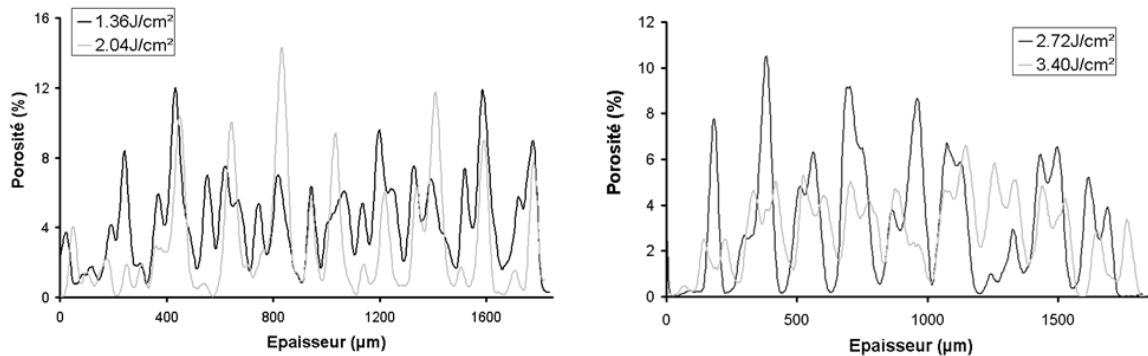


Figure A.43 : Répartition de la porosité sur l'épaisseur des échantillons en Duraform PA

Les Figure A.44 et Figure A.45 présentent les distributions en nombre et en volume de la taille des pores dans les deux matériaux pour différentes densités d'énergies E_p . Le Tableau A.8 réunit les données relatives à la porosité pour tous les échantillons.

Au premier abord, il apparaît nettement que la taille des pores est plus importante pour les échantillons en Duraform PA. Cela se traduit par un V_{50} et un volume moyen de dix à cent fois plus élevé pour ceux-ci. Inversement le nombre de pores par unité de surface est beaucoup plus important pour les échantillons frittés en Innov PA. Ensuite, l'examen des distributions en nombre et en volume révèle qu'elles sont relativement similaires pour l'Innov PA, mais que pour le Duraform PA la distribution en volume est décalée vers les plus grands volumes par rapport à la distribution en nombre. Ainsi pour ces échantillons la grande majorité de la porosité est due à un faible nombre de pores de grand volume.

Pour les échantillons en Innov PA, un artefact apparaît aux deux plus faibles valeurs de E_p . Celui-ci est dû à la porosité ouverte. En effet, au cours de l'analyse d'image du fichier obtenu en tomographie, la porosité interconnectée est assimilée à un pore unique de volume très élevé. La présence de ce pore va fortement impacter la distribution en volume (cf. Figure A.44 1.36 J/cm²). Le V_{50} et le volume moyen sont donc plus élevés alors que l'indice de

polydispersité et le nombre de pores par unité de volume sont plus faibles. Pour des valeurs d' E_p plus importantes, le volume des pores diminue lorsque l'énergie fournie à la poudre augmente. De plus le nombre de pores par unité de volume augmente dans un premier temps, conséquence de l'élimination de la porosité ouverte, puis se stabilise autour de 1200 Pores/mm³ à partir de 2.38 J/cm². Ces phénomènes conduisent à une diminution de la porosité (Nombre de pores/μm³ * volume moyen des pores en μm³) lorsque E_p augmente.

Pour les échantillons frittés en Duraform PA, dans un premier temps une augmentation de la taille des pores est observée lorsque E_p augmente. Parallèlement, le nombre de pores par unité de volume diminue, conduisant à une diminution de la porosité. Cette diminution du nombre de pores pourrait être due à la coalescence entre pores et à l'élimination des plus petits d'entre eux par diffusion du gaz interstitiel dans le polymère fondu. Pour les deux plus fortes valeurs de E_p le nombre de pores augmente alors que le V_{50} reste stable. Ici, c'est donc la diminution du nombre de pores de grand volume qui entraîne une diminution de la porosité.

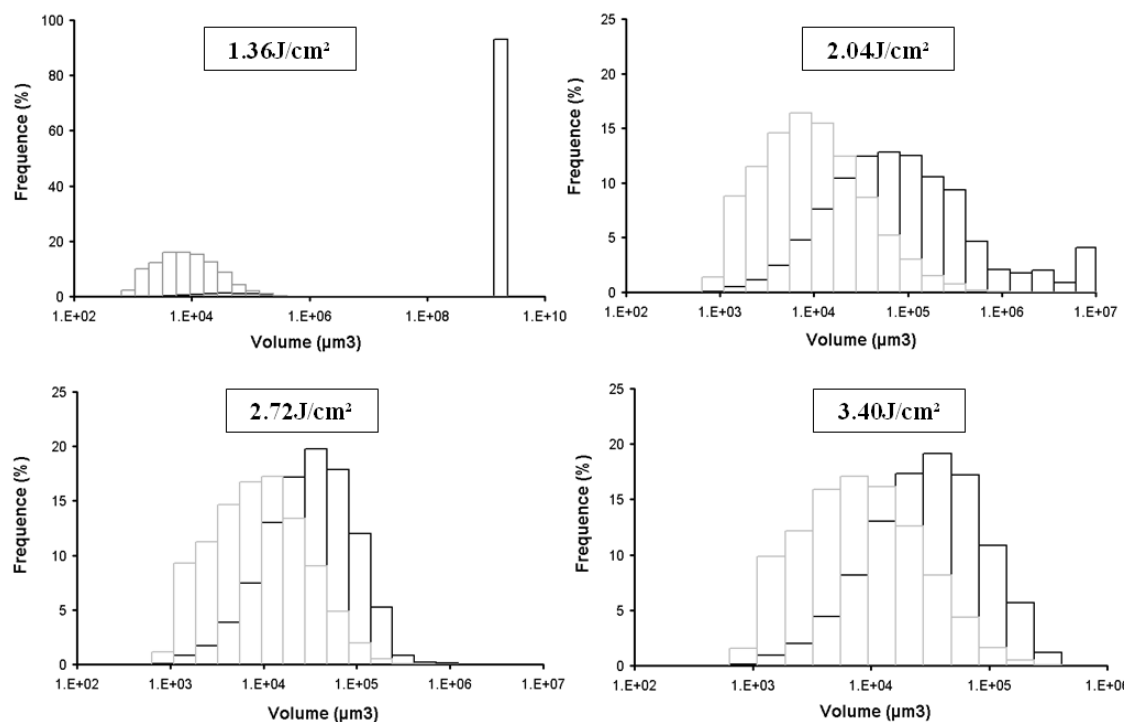


Figure A.44 : Distribution de la taille des pores en nombre (en gris) et en volume (en noir) pour les échantillons en Innov PA

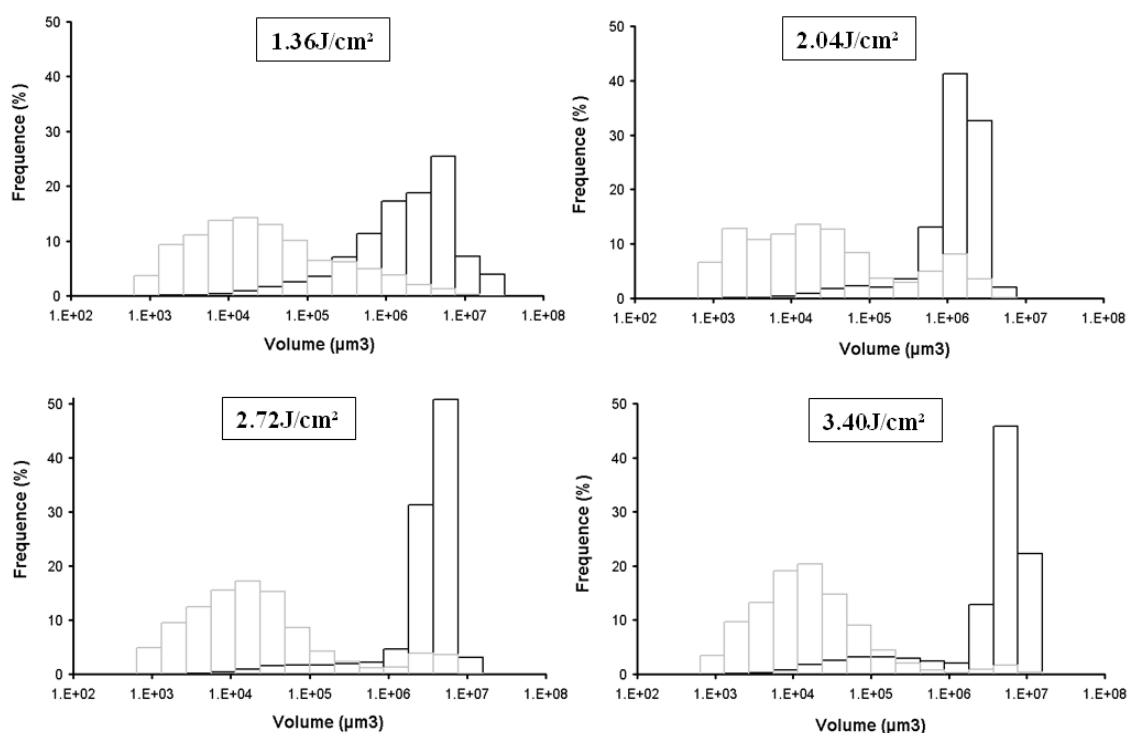


Figure A.45 : Distribution de la taille des pores en nombre (en gris) et en volume (en noir) pour les échantillons en Duraform PA

E_p	Volume moyen par pore (μm^3)	V_{50} (μm^3)	IP	Nb pore/ mm^3	Porosité (%)
DuraformPA					
1.36	273000	1.69E+06	3.56	185	5.05
1.7	240000	1.01E+06	2.41	171	4.10
2.04	254000	1.03E+06	1.84	140	3.56
2.38	281000	1.15E+06	1.52	120	3.37
2.72	353000	2.95E+06	1.48	89	3.14
3.06	226000	2.53E+06	1.81	138	3.12
3.4	197000	3.74E+06	2.23	144	2.84
InnovPA					
1.36	250000	1.43E+09	0.46	412	10.30
1.7	112000	4.06E+08	1.43	600	6.72
2.04	25300	5.90E+04	11.05	1018	2.58
2.38	20000	3.20E+04	3.33	1368	2.74
2.72	16600	2.62E+04	3.25	1349	2.24
3.06	15600	2.41E+04	3.15	1279	2.00
3.4	15400	2.50E+04	3.48	1193	1.84

Tableau A.8: Influence de la densité d'énergie E_p sur les caractéristiques de la porosité dans les échantillons frittés

• Remarques

Les fractions volumiques de porosités mesurées par tomographie RX diffèrent légèrement de celles mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède. Cette différence peut avoir plusieurs origines :

- Le taux de porosité mesuré par tomographie aux RX correspond à la porosité située au cœur des pièces donc à la porosité fermée, à l'exception des échantillons dont la porosité ouverte atteint le cœur des pièces. Dans ce cas-là, la porosité mesurée correspondra aux deux porosités additionnées.

- La mesure de la porosité par tomographie se fait par analyse d'image, de ce fait le seuillage a un fort impact sur la mesure, d'autant plus que la frontière entre les porosités et le polymère n'est pas très nette.

- Le calcul de la porosité par la méthode de la poussée d'Archimède dépend pour sa part en grande partie de la masse volumique prise comme référence pour le matériau. Or, cette mesure a été faite sur des échantillons de poudres natives (par pycnométrie à l'hélium) qui ont un taux de cristallinité de 50%, contre environ 30% pour les pièces frittées¹⁸. La fraction cristalline ayant une masse volumique supérieure à la fraction amorphe (0.990 g/cm³ pour l'amorphe contre 1.034 g/cm³ pour la forme γ [Kohan 1995]) la masse volumique de référence est donc surestimée. De plus il est également possible que les poudres natives contiennent une petite part de phase cristalline α ¹⁹, due à leur mode d'obtention. Cette phase cristalline ayant une masse volumique de 1.085 g/cm³ elle peut également contribuer à l'augmentation de la masse volumique de référence. Par conséquent la porosité mesurée par cette méthode est probablement supérieure à la réalité.

V.1.3. Mesure du taux de cristallinité

La Figure A.46 présente les thermogrammes de fusion d'échantillons frittés avec les deux poudres à différents niveaux d'énergie E_p . Ces thermogrammes ont été obtenus avec une vitesse de rampe en température de 3°C/min. Comme l'ont déjà montré différents auteurs [Zaringhalam 2006, Majewski 2008] la température de fusion du polyamide 12 natif, mesurée par DSC, se situe autour de 183°C pour le Duraform PA et 180°C pour l'Innov PA alors que pour le polyamide 12 recristallisé le point de fusion se situe autour de 178°C pour les deux poudres. L'origine de cette différence de point de fusion est généralement attribuée à une différence de taille de cristallites et/ou de perfection cristalline et nous permet de révéler la présence d'une partie native dans le matériau fritté. Pour les deux thermogrammes on peut remarquer que le pic dû à la partie native diminue lorsque E_p augmente, ce qui traduit la fusion de plus en plus complète des grains de poudre lorsque l'énergie augmente.

¹⁸ Les taux de cristallinités des poudres natives sont présentés dans le Tableau A.6 et ceux des pièces frittées dans le paragraphe A.5.1.3.

¹⁹ Une analyse de la poudre Innov PA par diffraction des rayons X est présentée dans le paragraphe B.3.1.

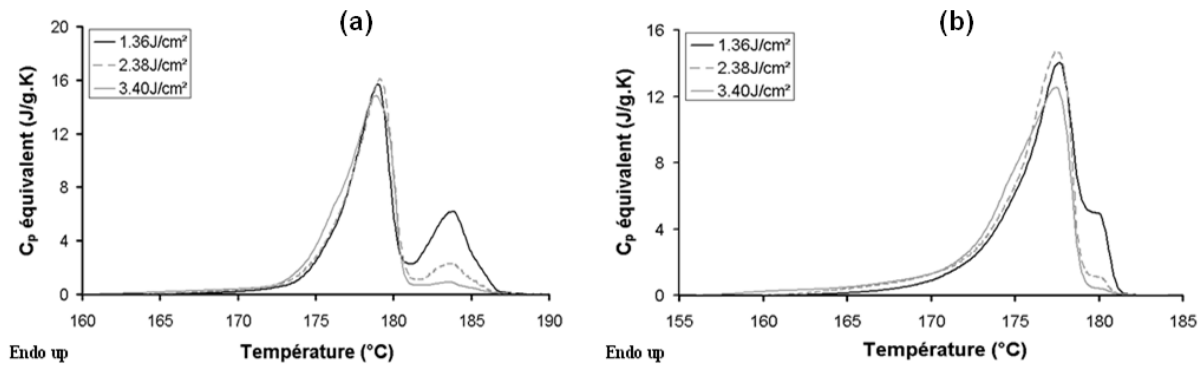


Figure A.46 : Thermogrammes de fusion pour des échantillons frittés en Duraform PA (a) et Innov PA (b)

Sachant que les particules natives possèdent un taux de cristallinité identique pour les deux poudres, et supérieur à celui de la fraction recristallisée après fusion, plus l'énergie augmente, plus le taux de cristallinité des échantillons diminue, comme le montre la Figure A.47. Cette figure montre également que les taux de cristallinité des échantillons frittés avec les deux poudres sont toujours supérieurs à celui obtenu par injection (les pièces injectées ayant été obtenues à partir des poudres Innov PA et Duraform PA). Ce phénomène est dû au procédé qui implique une recristallisation beaucoup plus lente qu'en injection. En effet, le bac de fabrication est maintenu à 150°C sur tout le volume, et la surface du bac est chauffée à 173°C par l'intermédiaire d'un rayonnement infrarouge (cf. Figure A.3). Les échantillons frittés restent donc dans un état surfondu pendant une longue période puis recristallisent lentement²⁰. De plus, après recristallisation, le maintien des pièces frittées à 150°C dans le bac de fabrication jusqu'à la fin de la construction de l'ensemble des pièces va agir comme un traitement thermique conduisant à la perfection cristalline participant également à l'augmentation du taux de cristallinité.

La Figure A.47 fait également apparaître que les échantillons en Innov PA possèdent tous un taux de cristallinité inférieur à celui des échantillons en Duraform PA. Ce phénomène peut avoir deux causes principales :

- La température de cristallisation étant plus faible pour la poudre Duraform PA, ce polymère reste plus longtemps à l'état fondu et cristallise donc plus lentement.
- La masse molaire a elle aussi un impact sur la cristallisation. En effet généralement pour un polymère donné lorsque la masse molaire augmente le taux de cristallinité diminue après fusion puis recristallisation de celui-ci [Luo 2001]. La masse molaire étant plus élevée pour l'Innov PA, ce phénomène pourrait expliquer les plus faibles taux de cristallinités mesurés pour ces échantillons.

²⁰ Les températures de cristallisation T_{max} obtenues par DSC à 10°C/min sont égales à 151°C pour la poudre Innov PA et 147°C pour la poudre Duraform PA (cf. paragraphe A.3.6.).

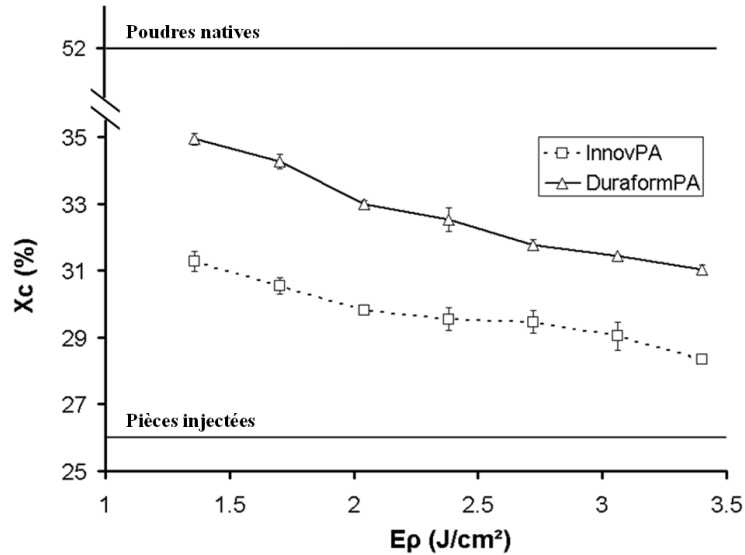


Figure A.47 : Taux de cristallinité mesuré par DSC pour les échantillons frittés à différentes E_p . Les pièces injectées ont été obtenues avec une température de moule de 60°C et une température d'injection de 230°C

Jaufrès et al ont montré, sur des échantillons en polyéthylène obtenus par compaction haute vitesse, que l'on pouvait mesurer par DSC la fraction recristallisée présente [Jaufrès 2007]. En effet, grâce au double pic de fusion il est possible de mesurer l'enthalpie relative à la fusion de la partie native et de la partie recristallisée par une méthode de déconvolution. La fonction mathématique correspondant à l'Equation A.12 a été utilisée pour modéliser les deux pics.

$$y = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + e^{-\frac{T - T_{peak} + w_1/2}{w_2}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{T - T_{peak} + w_1/2}{w_3}}} \right) \quad \text{Equation A.12}$$

le paramètre A correspond à l'amplitude du pic, y_0 correspond à la ligne de base et les paramètres w_1 , w_2 , w_3 définissent la largeur du pic.

Un exemple d'ajustement de cette fonction est représenté sur la Figure A.48.

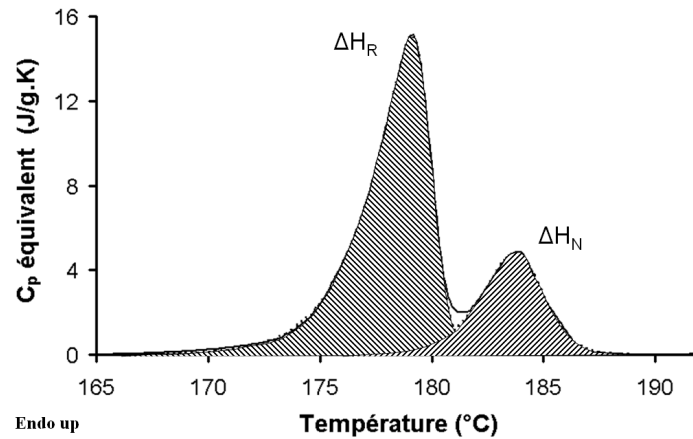


Figure A.48: Exemple d'ajustement à l'aide de la fonction présentée dans l'Equation A.12 pour calculer la fraction recristallisée

L'Equation A.13 permet de calculer la fraction recristallisée pour chaque échantillon. Cette équation est bien décrite par Jauffrès et al [Jauffrès 2007].

$$f_r = \frac{\Delta H_R X_{CN}}{\Delta H_R X_{CN} + \Delta H_N X_{CN}} \quad \text{Equation A.13}$$

ΔH_R et ΔH_N représentent l'enthalpie correspondant à la fusion de la partie recristallisée et native respectivement, et X_{CN} et X_{CR} représentent les taux de cristallinité de la poudre native et du polyamide recristallisé, respectivement.

Les résultats obtenus pour les mesures de la fraction recristallisée f_r sont représentés sur la Figure A.49. Une très nette augmentation de f_r entre la plus faible valeur de E_p et jusqu'à 2.72 J/cm² est observée pour tous les échantillons. Puis la fraction recristallisée se stabilise autour de 0.95.

Les échantillons frittés en Innov PA présentent une quantité de matière native plus faible, ceci peut s'expliquer par un point de fusion plus bas pour ce matériau par rapport au Duraform PA ainsi que par une granulométrie plus fine (d_{50} = 43 μ m pour l'Innov PA et d_{50} =60 μ m pour le Duraform PA).

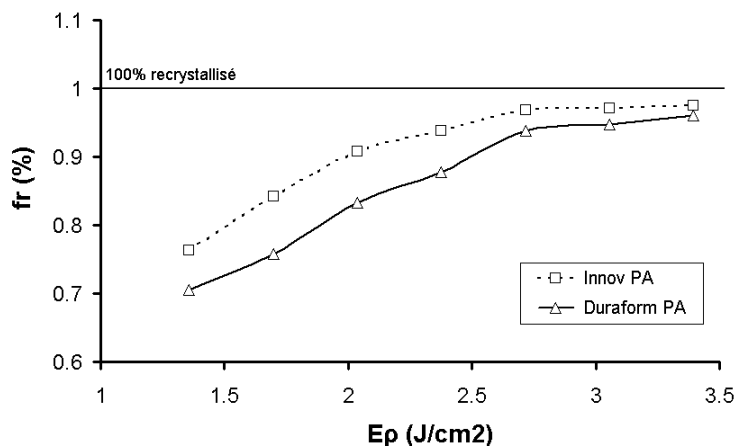


Figure A.49: Evolution de la fraction recristallisée avec la densité d'énergie

V.1.4. Analyse de la microstructure par microscopie optique et électronique

Les Figure A.50 et Figure A.51 présentent la microstructure observée par microscopie optique d'échantillons des deux matériaux frittés à différentes densités d'énergie. Sur les images obtenues les particules natives apparaissent de manière plus sombre que la matrice polymère. Jauffrès et al. ont expliqué la présence du contraste entre la partie native et recristallisée, observé dans leur cas pour des échantillons de polyéthylène frittés par compaction haute vitesse, par une modification de la surface après le passage du couteau en microtomie [Jauffrès 2009]. On peut aussi supposer que les différences de taux de cristallinité ou de taille de cristallites soient également responsables de ce contraste.

Au regard de la taille de ces zones sombres il apparaît clairement que celles-ci correspondent au cœur des particules natives, la périphérie ayant partiellement fondu. La distribution de ces particules partiellement fondues reflète la distribution des différentes couches superposées lors du procédé, et ce particulièrement aux plus faibles énergies. Ce phénomène a déjà été décrit par Zarringhalam et al [Zarringhalam 2006]. De plus, des particules natives sont observées en périphérie des échantillons quelle que soit la valeur de la densité d'énergie employée. Ce phénomène peut s'expliquer par la conduction de la chaleur apportée lors du passage du rayon laser vers des grains voisins de ceux exposés au laser provoquant leur fusion partielle. Ce phénomène est bien connu et est décrit par Scholten et al [Scholten 2001]. Le fait que la valeur de fraction recristallisée n'atteigne jamais les 100% s'explique par la présence des ces grains en périphérie.

Peu de différences de microstructure sont observées entre les deux poudres. On peut toutefois remarquer que la disparition des particules natives au cœur des pièces se produit à une valeur de E_p plus faible pour l'Innov PA, confirmant les résultats obtenus par la mesure de f_r . De plus, à faible densité d'énergie, la distribution de particules natives semble plus aléatoire pour les pièces en Duraform PA. Pour les pièces en Innov PA ces particules semblent exclusivement concentrées à l'interface des couches.

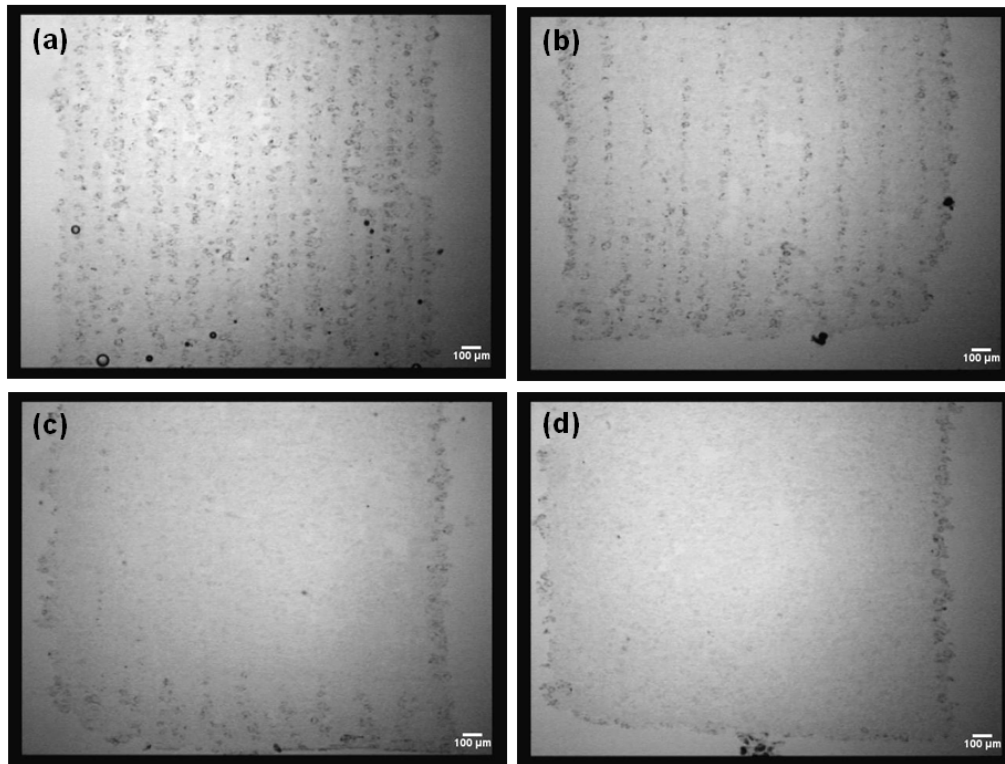


Figure A.50: Microstructure d'échantillons frittés en Duraform PA à 1.36 J/cm² (a), 2.04 J/cm² (b), 2.72 J/cm² (c) et 3.40 J/cm² (d)

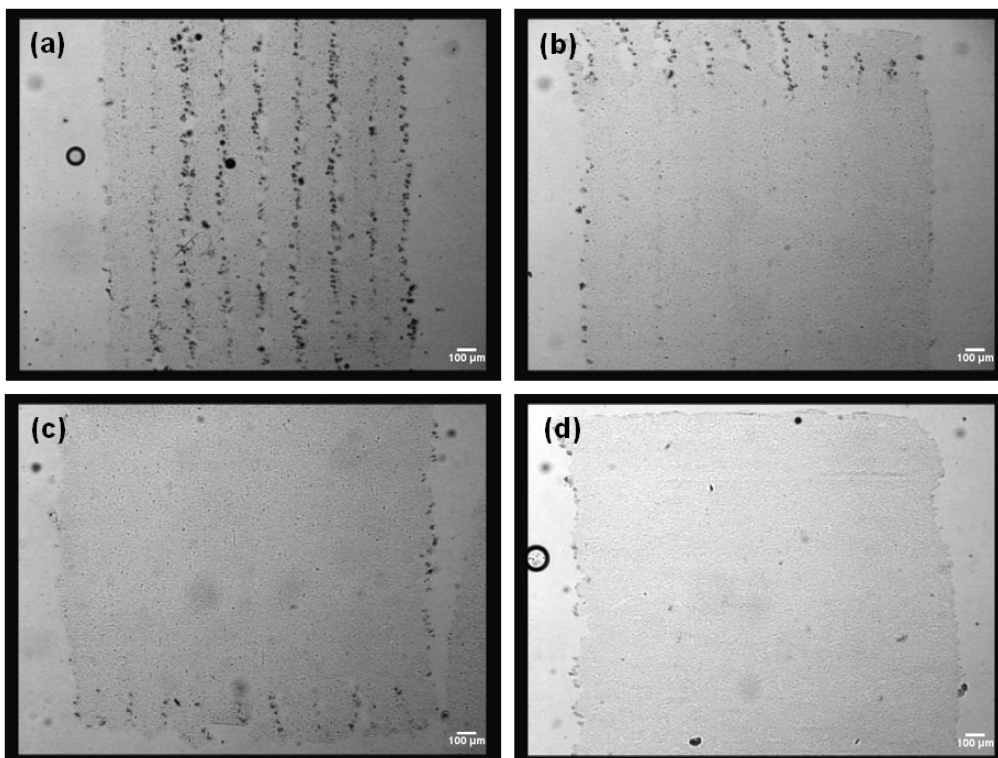


Figure A.51: Microstructure d'échantillons frittés en Innov PA à 1.36 J/cm² (a), 2.04 J/cm² (b), 2.72 J/cm² (c) et 3.40 J/cm² (d)

La Figure A.52 représente les images obtenues en microscopie optique à travers un analyseur et un polariseur croisés sur des coupes au microtome issues d'échantillons frittés à 3.06 J/cm^2 en Innov PA et Duraform PA. On observe une nette différence entre les deux poudres. Le rayon des sphérolites observé pour les échantillons en Duraform PA se situe autour de $25 \mu\text{m}$ alors que pour les échantillons en Innov PA, le rayon le plus large observé est d'environ $10 \mu\text{m}$.

La différence dans la taille des sphérolites entre les deux matériaux peut avoir deux raisons principales :

- La durée de la recristallisation : plus un polymère cristallise longtemps plus les sphérolites sont gros. Le Duraform PA ayant la température de cristallisation la plus basse il recristallisera donc plus lentement.

- Une différence de densité de nucléation. Il se peut que certains additifs, ou la nature de la silice employée pour favoriser la coulabilité des poudres, conduisent à des densités de nucléation différentes.

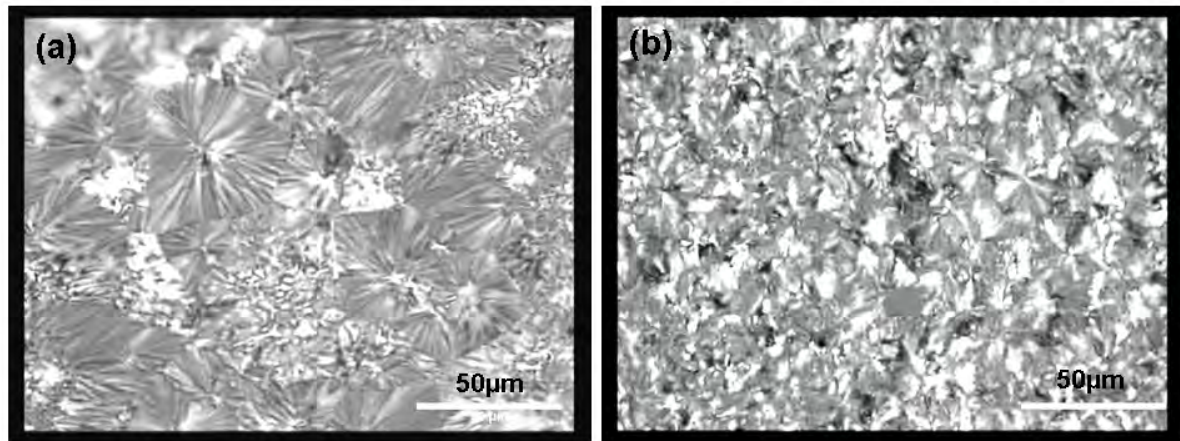


Figure A.52: Microstructure observée par microscopie optique en lumière polarisée pour des échantillons frittés à 3.40 J/cm^2 en Duraform PA (a) et Innov PA (b)

Parallèlement à la microscopie optique, ces coupes obtenues par microtomie ont également servi à une analyse par microscopie électronique à balayage en transmission. La Figure A.53 présente la microstructure de pièces frittées à 1.70 J/cm^2 avec les deux poudres. On peut remarquer très nettement la présence de grains natifs pour les échantillons frittés en Duraform PA alors que pour les échantillons en Innov PA la présence de ces grains natifs est beaucoup moins évidente. La structure chimique étant identique entre les grains natifs et le polymère refondu, cette absence de contraste dans le cas des échantillons en Innov PA est logique. En revanche, la présence d'un contraste pour les échantillons en Duraform PA semble être due à la structure interne des grains natifs. En effet ceux-ci présentent une structure poreuse, comme le montre la Figure A.54 sur laquelle on remarque des craquelures en périphérie du grain.

De plus, les images de la Figure A.54 montrent également que les échantillons frittés en Duraform PA présentent de larges sphérolites, comme observé en microscopie optique, ainsi qu'une zone transcristalline autour des grains natifs. Ces sphérolites n'apparaissent pas sur les

échantillons frittés en Innov PA, en revanche la présence de taches sombres sur la surface des coupes (cf. Figure A.53 (a)) traduit probablement la présence de silice en plus grande quantité que pour les échantillons en Duraform PA.

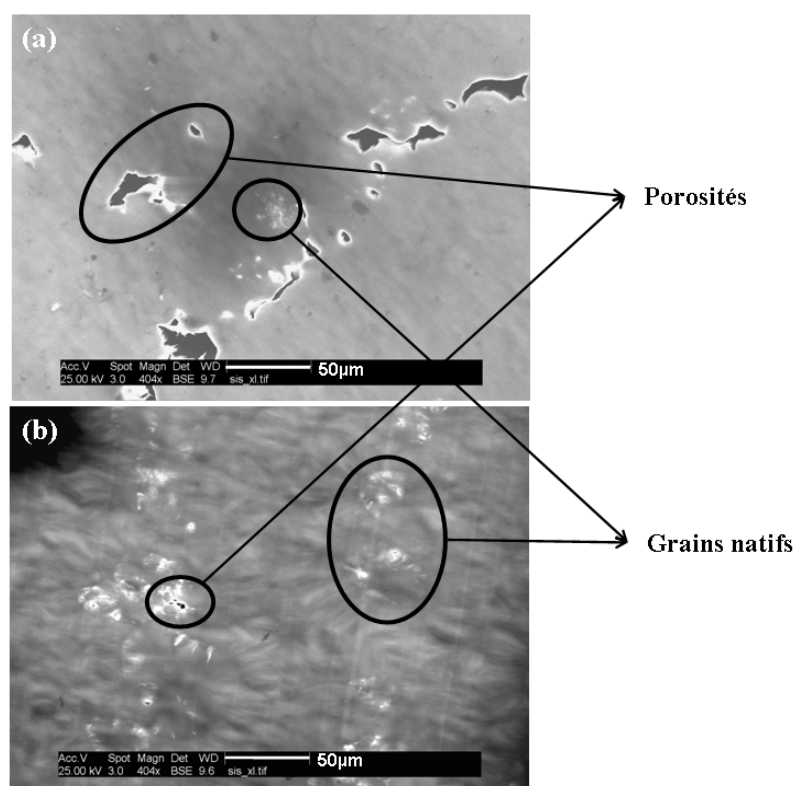


Figure A.53: Microstructure d'échantillon fritté à 1.70 J/cm^2 en Innov PA (a) et en Duraform PA (b) observée par MEB en transmission

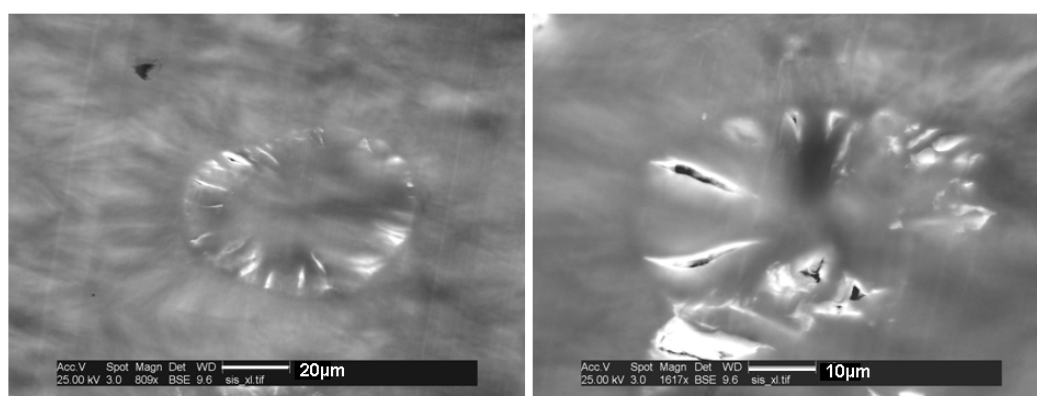


Figure A.54: Grains natifs présents dans un échantillon fritté en Duraform PA à 1.70 J/cm^2 observés par MEB en transmission

V.1.5. Mesure des propriétés mécaniques

Les résultats obtenus pour la mesure du module par flexion trois points ont été reportés en fonction du taux de cristallinité et du taux de porosité sur les Figure A.55 et Figure A.56.

Pour les échantillons frittés en Duraform PA le module reste relativement stable autour de 1950 MPa. Pour les échantillons issus de l'Innov PA, une forte augmentation du module est observée lorsque le taux de cristallinité évolue entre 31.5% et 29.5%, puis le module se stabilise autour de 1900 MPa pour les taux de cristallinité inférieurs.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un fort taux de porosité était accompagné d'un fort taux de grains natifs dans les pièces, celui-ci augmentant leur taux de cristallinité. De plus, nous avons également vu que pour les échantillons en Innov PA le fort taux de porosité obtenu pour les plus faibles densités d'énergie E_p était dû à un mauvais soudage entre les couches de poudre. C'est ce mauvais soudage qui est responsable de la chute du module. Ce problème d'adhésion entre les couches de poudre est moins marqué pour les échantillons frittés en Duraform PA, ce qui explique l'absence de la chute du module à faible densité d'énergie. Le phénomène de stabilisation du module est lui probablement dû à un effet compensatoire entre la porosité et le taux de cristallinité. La diminution du taux de porosité impliquant une augmentation du module et la diminution du taux de cristallinité jouant un rôle inverse sur celui-ci.

Ainsi, pour les échantillons frittés l'évolution du module est à l'opposée de celle obtenue en injection, i.e. le module augmente lorsque le taux de cristallinité diminue.

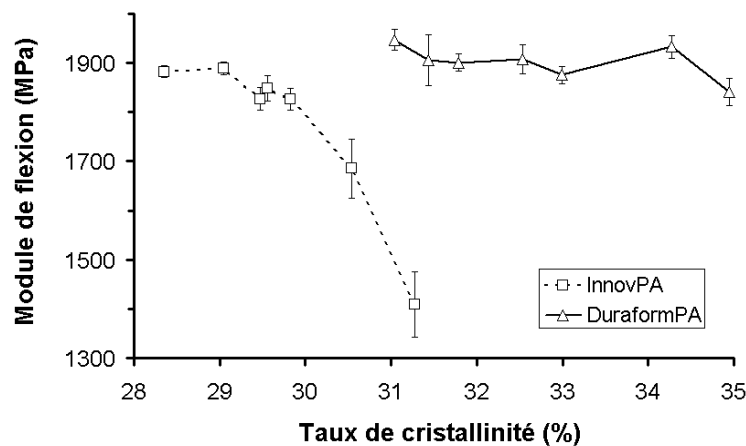


Figure A.55: Evolution du module de flexion avec le taux de cristallinité

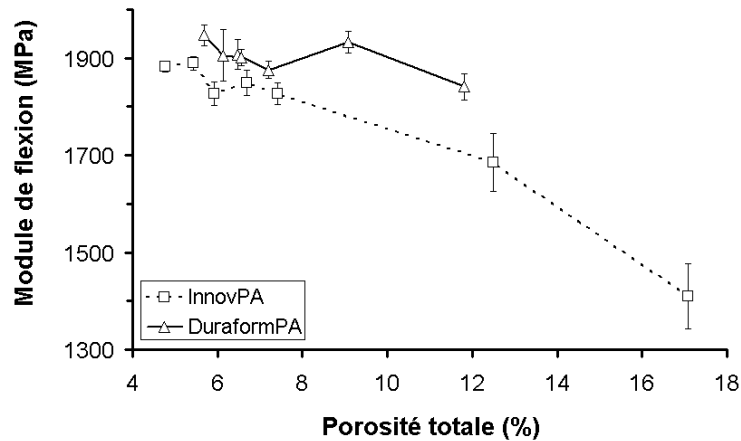


Figure A.56: Evolution du module de flexion avec la porosité totale

Les Figure A.57 et Figure A.58 présentent les courbes de contrainte en fonction de la déformation obtenues pour les différents échantillons. Il apparaît que lorsque la densité d'énergie appliquée augmente, l'élongation à rupture augmente également. Pour la poudre Duraform PA la résistance à la traction commence à se stabiliser dès 2.04 J/cm^2 pour atteindre une valeur d'environ 51 MPa qui se maintient aux densités d'énergie supérieures. Pour la poudre Innov PA la résistance à la traction se stabilise à partir de 2.38 J/cm^2 autour d'une valeur plus faible située autour de 49 MPa. Dans la littérature, il a été montré clairement que le taux de cristallinité a un impact sur la contrainte atteinte à la limite d'élasticité [Humbert 2009]. Ainsi, la valeur de résistance à la traction légèrement supérieure pour les échantillons frittés avec la poudre Duraform PA peut être attribuée au taux de cristallinité supérieur pour ces échantillons.

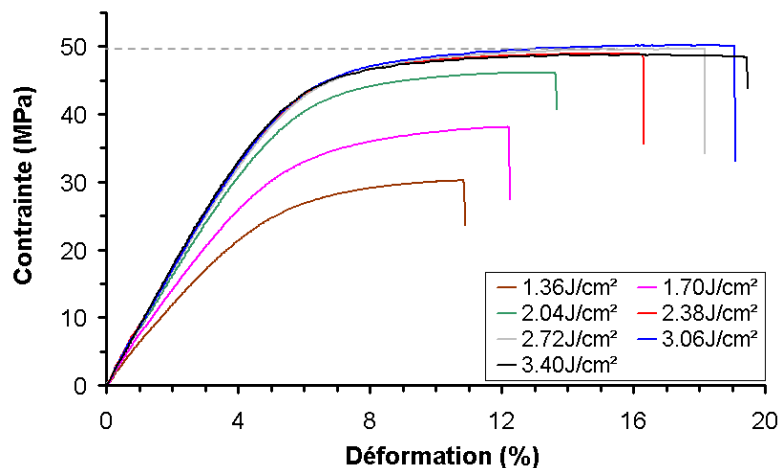


Figure A.57: Courbes issues des essais de traction pour les échantillons d'Innov PA

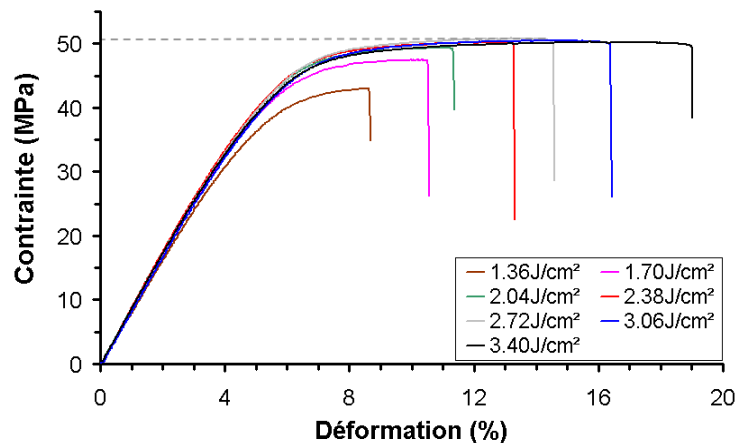


Figure A.58: Courbes issues des essais de traction pour les échantillons de Duraform PA

Les résultats obtenus pour l'élongation à rupture ont été reportés en fonction du taux de cristallinité et de la porosité totale sur la Figure A.59. De façon logique il apparaît que l'élongation à rupture augmente lorsque le taux de porosité diminue. De plus, lorsque le taux de porosité diminue la quantité de grains à l'état natif diminue également. Or, ces grains natifs ayant un taux de cristallinité plus important, leur module est donc plus élevé. Par conséquent, les grains natifs peuvent occasionner des zones de concentration de contraintes à l'interface avec le polymère recristallisé. On sait que la présence de particules ductiles au sein d'un matériau peut améliorer sa résistance à la rupture en ralentissant la propagation de fissure et en dissipant l'énergie. Inversement, la propagation de fissure risque d'être favorisée au sein de ces particules si celles-ci sont plus rigides que la matrice, ce qui est le cas des particules natives dans les échantillons frittés. Dans ce cas, la présence de ces particules peut donc favoriser la rupture du matériau. De plus, il a été montré que les noyaux restés natifs des grains de poudre Duraform PA contenaient des porosités, notamment à l'interface avec le polymère recristallisé (cf. Figure A.54). La présence de ces porosités au sein des particules natives risque donc également de favoriser la rupture des échantillons.

La Figure A.59 montre également que pour un même taux de cristallinité l'élongation à rupture est supérieure pour les éprouvettes frittées en Duraform PA. En revanche, pour un même taux de porosité l'élongation à rupture est supérieure pour l'Innov PA, et ceci est encore plus vrai pour les taux de porosité les plus élevés. Les taux de cristallinité plus faibles observés pour les éprouvettes en Innov PA permettent à l'élongation à rupture de ce matériau d'être améliorée. Cela dit, la distribution de la porosité a certainement une influence importante sur cette propriété. En effet le sens des essais de traction est parallèle aux plans des couches de poudre étalées et donc parallèle à l'orientation de la porosité. Ainsi, ce n'est pas forcément la porosité totale qui va influencer l'élongation à rupture mais plutôt la porosité entre les grains d'une même couche, chaque éprouvette pouvant être assimilée à plusieurs « films » de polymère étirés côte à côte. Lors de l'analyse de la microstructure des pièces il a été observé que les échantillons en Innov PA frittés à faible E_p présentaient une porosité très marquée entre les couches mais qu'à l'intérieur de chaque couche aucun grain natif n'était présent. De plus, comme l'a montré la mesure de l'évolution de la porosité dans l'épaisseur

des échantillons par tomographie (cf. Figure A.42), la porosité dans ces couches est similaire dans tout le volume des pièces à celle obtenue avec une densité d'énergie élevée. En revanche, les éprouvettes frittées en Duraform PA à faible E_p possèdent une distribution de la porosité et des grains natifs plus désordonnée. Ainsi, le taux de porosité présent à l'intérieur des couches est plus important pour ces échantillons que pour les échantillons frittés en Innov PA.

Toutefois, la microstructure plus homogène des pièces frittées en Duraform PA va permettre de rendre les propriétés mécaniques plus isotropes. Ainsi, des essais de tractions effectués perpendiculairement aux couches étalées auraient probablement donné des résultats inverses entre les deux poudres quant à l'élongation à rupture des pièces obtenues pour de faibles E_p .

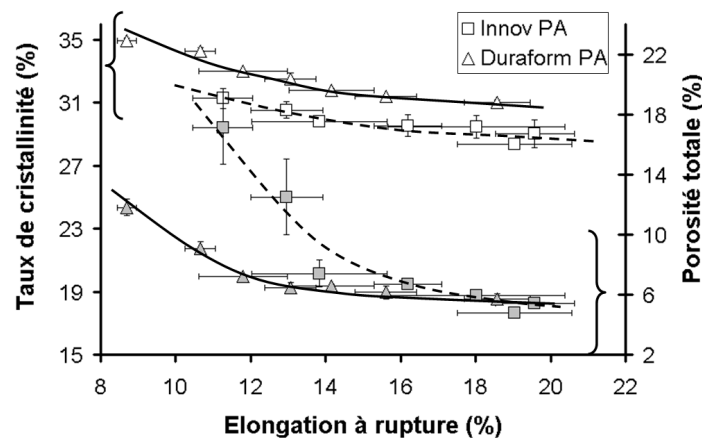


Figure A.59: Evolution de l'élongation à rupture avec le taux de cristallinité et la porosité totale

Les élongations à rupture obtenues pour des éprouvettes injectées avec les deux poudres sont de l'ordre de 300%. Il est donc évident que la faible ductilité des pièces frittées constitue un gros handicap au développement de ce procédé vers la fabrication de pièces fonctionnelles en moyenne et grande série.

Cela dit, la contrainte à la limite d'élasticité des échantillons frittés à des E_p suffisamment élevée est tout à fait comparable aux échantillons injectés, voire supérieures.

V.2. Influence de la température de préchauffage

Pour cette partie la méthodologie est la même que pour la partie précédente. Cinq éprouvettes de traction et de flexion ont été frittées avec sept densités d'énergies E_p différentes en faisant varier la puissance du laser (cf. paragraphe A.4.1). Les températures de préchauffage des bacs d'alimentation et de la surface du bac de fabrication sont identiques à l'étude précédente, seule la température du bac de fabrication a été augmentée à 157°C. La poudre utilisée pour cette étude est l'Innov PA. L'objectif est d'analyser qualitativement le rôle de la vitesse de cristallisation ainsi que de la durée de maintien du polymère à l'état fondu sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces frittées. Les résultats des analyses effectuées seront comparés à ceux décrits dans le paragraphe précédent pour l'Innov PA.

V.2.1. Mesure de densité des pièces

La Figure A.60 présente les résultats pour les mesures de la porosité totale. L'évolution de la porosité pour les deux températures de chauffage est tout à fait similaire. La porosité est toutefois supérieure, à 2.04 J/cm^2 , pour une température de chauffage de 157°C . A l'inverse, à partir de 2.72 J/cm^2 la porosité totale est plus faible pour cette même température.

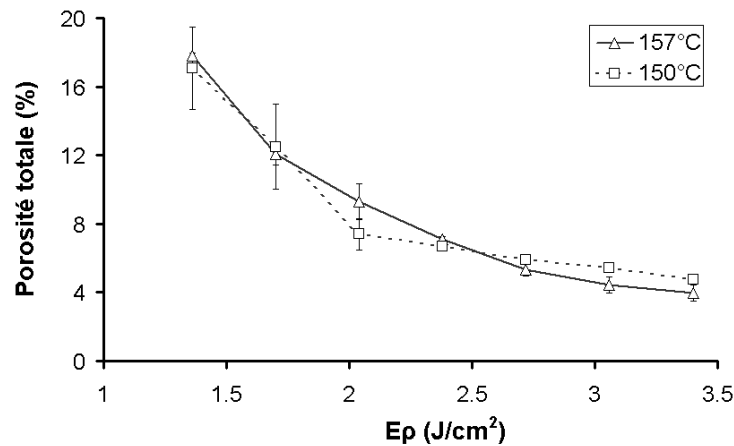
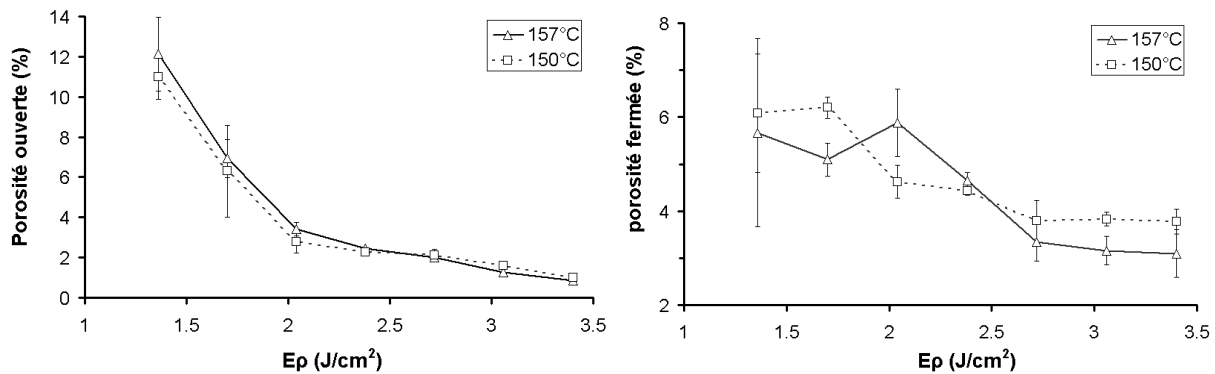


Figure A.60: Evolution de la porosité totale avec E_p

La Figure A.61 présente les résultats obtenus pour la porosité ouverte et fermée mesurées par la méthode d'Archimède. La porosité ouverte est quasi identique pour les deux températures de chauffage, les barres d'erreurs étant superposées pour chaque valeur de densité d'énergie. La porosité fermée est globalement moins importante avec un chauffage à 157°C , sauf à une valeur de densité d'énergie. Pour les échantillons correspondant aux faibles densités d'énergie la porosité ouverte est largement majoritaire devant la porosité fermée. En effet, comme observé à la Figure A.41 pour ces valeurs de densité d'énergie la porosité fermée est quasi inexistante, la mesure d'une porosité fermée provient en réalité d'une mauvaise infiltration du diiodométhane au cœur de l'échantillon. Pour les trois valeurs de E_p les plus élevées la tendance est à la réduction de la porosité fermée grâce au chauffage à 157°C . Pour l'échantillon fritté à une valeur de densité d'énergie égale à 2.04 J/cm^2 , la diminution de la porosité ouverte bloque l'accès du diiodométhane à la porosité interne ce qui conduit à une augmentation de la porosité fermée. C'est ce même phénomène qui explique l'augmentation de la porosité fermée entre 1.36 J/cm^2 et 1.70 J/cm^2 pour les échantillons frittés à 150°C .

En conclusion, deux domaines distincts ont été identifiés : de 1.36 J/cm^2 à 2.04 J/cm^2 la porosité est très élevée et presque identique pour les deux températures de chauffage. Celle-ci est probablement due à un mauvais soudage entre les couches, et diminue fortement lorsque la densité d'énergie augmente. Puis à partir de 2.38 J/cm^2 la porosité commence à se stabiliser et ce, à des valeurs plus faibles pour les échantillons frittés à une température de chauffage de 157°C . Cet écart est dû à la porosité fermée, la porosité ouverte étant identique pour les deux températures.

Figure A.61: Evolution de la porosité ouverte et fermée avec E_p

V.2.2. Analyse par tomographie au rayons X

La Figure A.62 présente les clichés tomographiques des échantillons frittés pour une température de 157°C avec différentes E_p . Jusqu'à 2.72 J/cm² les microstructures sont similaires entre les échantillons frittés avec les deux températures (cf. Figure A.41). À partir de 2.72 J/cm² la porosité fermée devient beaucoup plus faible pour une température du bac de frittage de 157°C. Cette porosité devient même presque nulle pour une densité d'énergie de 3.40 J/cm². En revanche la porosité ouverte visible sur les bords des échantillons semble légèrement plus importante pour cette température de bac.

Les Figure A.63 et Figure A.64 présentent les profils de densité sur l'épaisseur des échantillons pour les deux températures et pour les faibles E_p . On y constate, en conformité avec les clichés de tomographie, que la porosité à l'intérieur d'une même couche est plus faible voire nulle pour les échantillons maintenus à 157°C. La porosité n'apparaît qu'à l'interface des couches étalées. Ceci explique les taux de porosité presque nuls obtenus à plus haute E_p . Pour les échantillons maintenus à 150°C une porosité résiduelle à l'intérieur des couches est toujours présente ; le taux de porosité n'est jamais nul sur toute l'épaisseur.

Les taux de porosité ainsi que le nombre de pores par unité de volume mesurés par tomographie sont présentés dans le Tableau A.9. Excepté pour 2.04 J/cm², le taux de porosité est toujours plus faible pour une température de chauffage de 157°C. Il faut rappeler que ces taux de porosité correspondent à la porosité fermée située au cœur des pièces, la porosité ouverte n'est donc pas prise en considération. Les différences de taux de porosité mesurés en tomographie entre les deux températures de chauffe sont cohérentes avec celles mesurées par poussée d'Archimède. En revanche les valeurs absolues de porosités fermées mesurées par la méthode d'Archimède sont plus élevées²¹. L'écart mesuré à 2.04 J/cm² montre que cette densité d'énergie est une valeur limite pour la disparition des lignes de porosité visibles en tomographie. Au delà de cette limite le soudage entre les couches de poudre devient presque total.

²¹ Les raisons de cet écart sont clairement expliquées dans la partie remarque du paragraphe A.5.1.2.

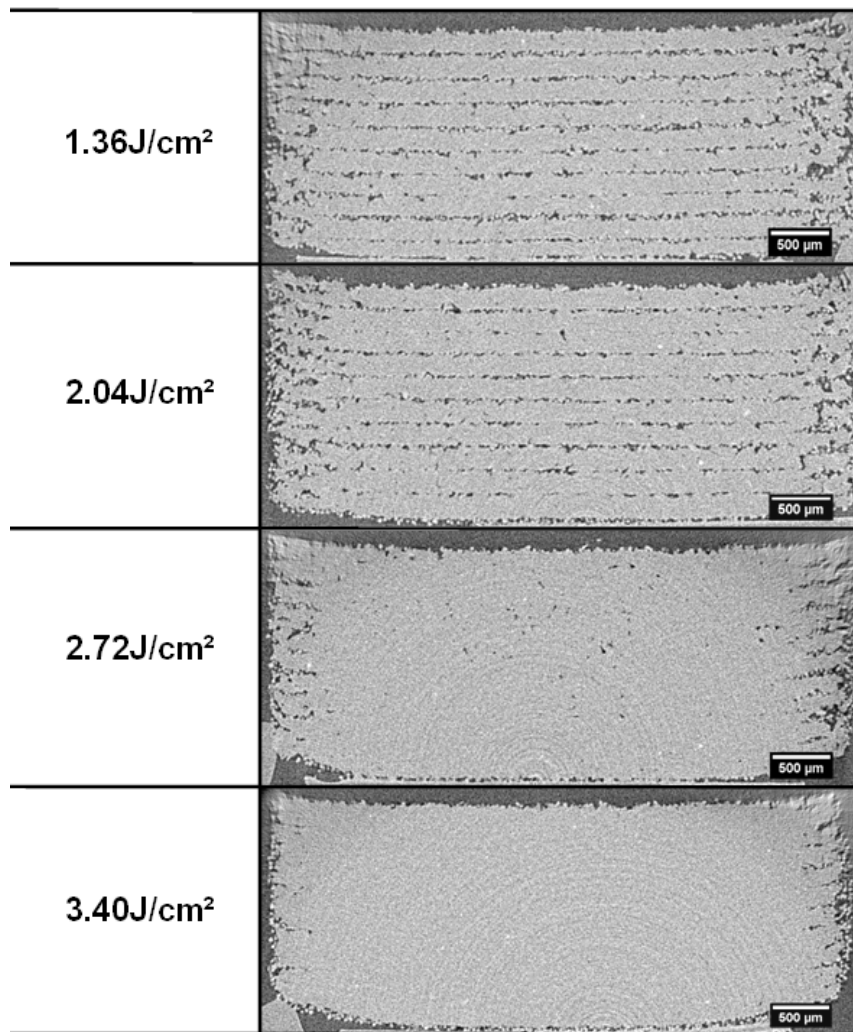


Figure A.62: Coupes tomographiques d'échantillons d'Innov PA frittés pour différentes E_p pour une température du bac de fabrication de 157°C

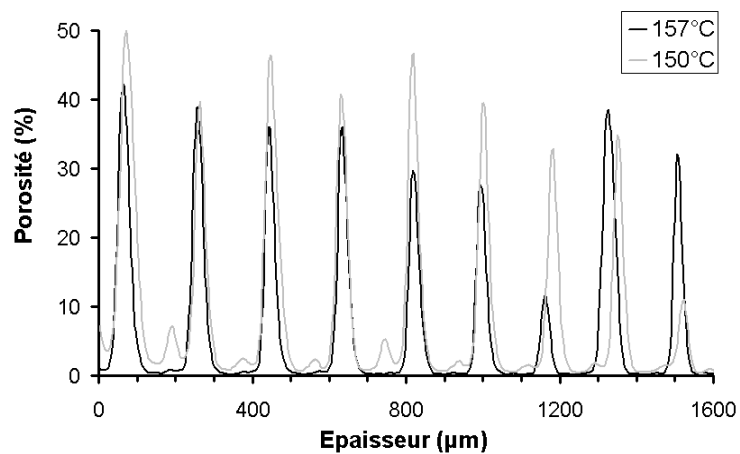


Figure A.63: Répartition de la porosité sur l'épaisseur des échantillons frittés à 1.36 J/cm² pour les deux températures du bac de frittage

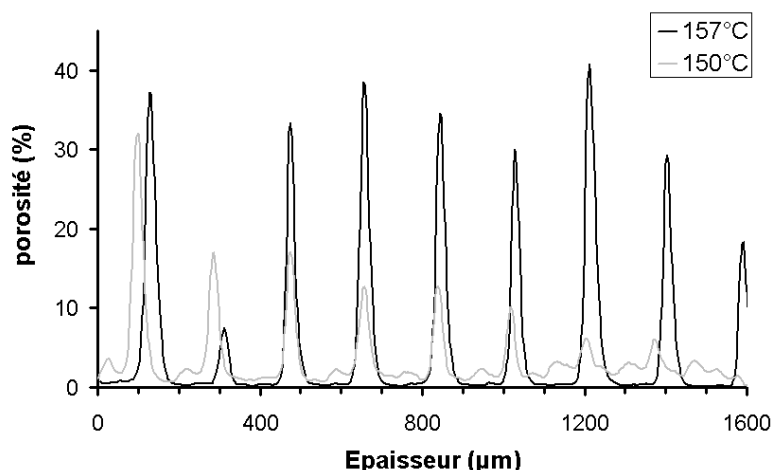


Figure A.64: Répartition de la porosité sur l'épaisseur des échantillons frittés à 2.04 J/cm² pour les deux températures du bac de frittage

E_p (J/cm ²)	150°C		157°C	
	Nb pores/mm ³	Porosité (%)	Nb pores/mm ³	Porosité (%)
1.36	412	10.3	580	8.20
1.7	600	6.72	606	5.90
2.04	1018	2.58	738	4.89
2.38	1368	2.74	662	0.89
2.72	1349	2.24	716	0.38
3.06	1279	2	179	0.07
3.4	1193	1.84	50	0.02

Tableau A.9: Evolution de la porosité avec E_p pour les deux températures de chauffe du bac de fabrication

V.2.3. Mesure du taux de cristallinité

La Figure A.65 présente l'évolution du taux de cristallinité mesuré par DSC pour les deux températures de chauffe du bac de fabrication. On note que le taux de cristallinité mesuré pour les échantillons maintenus à 157°C est plus élevé. Ce résultat est logique, une plus haute température du bac de fabrication va ralentir la vitesse de recristallisation et permettre un recuit du polyamide 12 plus efficace.

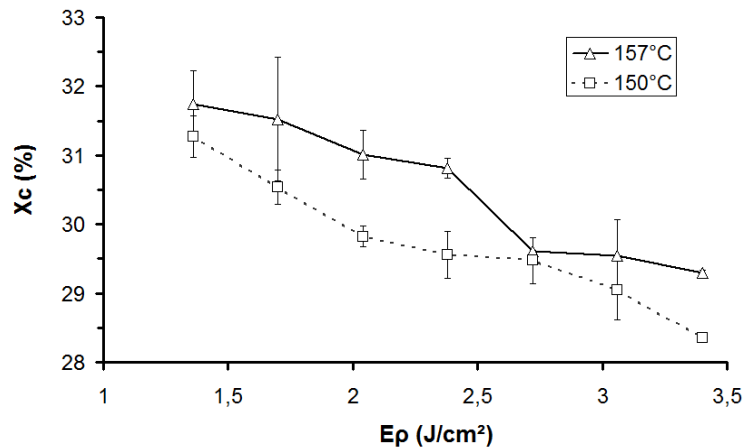


Figure A.65: Taux de cristallinité mesuré par DSC pour les échantillons frittés à différentes E_p

De la même manière que pour le paragraphe A.5.1.3., la fraction recristallisée a été mesurée par DSC pour les deux températures. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure A.66. Pour les échantillons maintenus à 157°C, les deux pics correspondant à la fraction native et recristallisée observés en DSC étaient très proches²², par conséquent la déconvolution a été plus compliquée et l'incertitude sur cette mesure est donc plus importante. Cela dit, il ressort que la fraction recristallisée est légèrement plus faible pour les échantillons frittés pour une température de 157°C et notamment à 2.04 J/cm². La valeur de la fraction recristallisée obtenue à cette valeur de E_p est cohérente avec le taux de porosité mesuré, en effet celui-ci est plus important pour ce groupe d'échantillons comparé à ceux obtenus à 150°C avec la même densité d'énergie (cf. Figure A.61). Ainsi, comme constaté lors des mesures de porosité, $E_p = 2.04$ J/cm² apparaît comme une valeur limite. On peut remarquer que pour les échantillons frittés à une température de chauffe de 150°C la fraction recristallisée commence à se stabiliser au delà de cette valeur. On peut imaginer qu'un léger écart sur la température de préchauffage du lit de poudre soit responsable de la différence de fraction recristallisée entre les deux températures de chauffage²³. Le fait que 2.04 J/cm² constitue une valeur limite à l'apparition du soudage entre les couches peut expliquer l'écart particulièrement marqué de la fraction recristallisée obtenue à cette valeur. En effet, un mauvais soudage implique un fort taux de particules natives à l'interface entre les couches (cf. Figure A.51) et donc une fraction recristallisée plus faible.

Les valeurs mesurées pour la fraction recristallisée montrent que le plus faible taux de porosité obtenu pour les échantillons frittés à 157°C n'est pas la conséquence d'une quantité de matière fondue plus importante. Par conséquent on peut supposer qu'il s'agit de la durée de maintien à l'état fondu plus importante pour la température de chauffe la plus élevée qui a une influence sur le taux de porosité. En effet lorsque le polymère se trouve à l'état fondu la diffusion et la dissolution des gaz contenus dans les pores va conduire à une diminution de

²² La recristallisation plus lente à cette température a probablement conduit à la formation de cristallites de taille plus importante pour ces échantillons et donc à l'élévation de la température de fusion du polymère recristallisé.

²³ La température de préchauffage du lit de poudre se fait par rayonnement infrarouge et est régulée par des capteurs infrarouges, on peut donc imaginer que celle-ci puisse varier sensiblement entre deux fabrications.

cette porosité. Ainsi, Gogos [Gogos 2004], pour une étude concernant le rotomoulage, a calculé la durée de vie d'une bulle d'azote dans du polyéthylène en utilisant l'équation de la diffusion d'un gaz dans un polymère à température constante. Pour une bulle de 265 μm de rayon le temps de diffusion complète ou « dissolution » calculé dans du polyéthylène insaturé en azote à 189°C est de 44 secondes. Précédemment Kontopoulou et al [Kontopoulou 1999] ont également étudié la dissolution de bulles d'air dans le polyéthylène. En comparant modèle théorique et mesures expérimentales ils ont pu montrer que le processus de dissolution dépendait essentiellement de la taille des bulles, de la tension de surface et de la concentration en air dans le polymère fondu mais pas de la viscosité. A titre d'exemple, la dissolution d'une bulle de 250 μm de diamètre dans un polyéthylène basse densité à 190°C a été mesurée à environ deux minutes dans un environnement insaturé en air et environ huit minutes dans un environnement saturé.

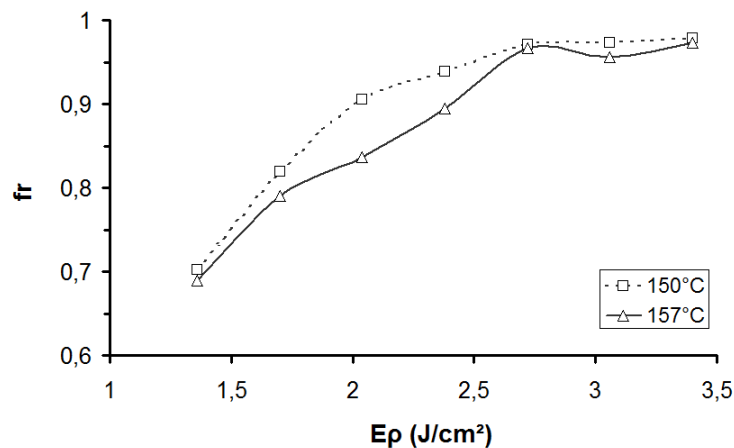


Figure A.66: Mesure de la fraction recristallisée pour les différentes E_p

V.2.4. Analyse de la microstructure par microscopie optique

La taille des sphérolites a été caractérisée par microscopie optique en lumière polarisée. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure A.67. Aucune différence significative n'a été observée concernant la taille des sphérolites entre les deux températures. Théoriquement les échantillons frittés pour une température du bac de fabrication de 157°C auraient dû présenter des tailles de sphérolites plus grandes car pour ces échantillons la cristallisation est plus lente. Cela dit, pour les deux échantillons la définition de l'image est insuffisante pour pouvoir caractériser finement la taille des sphérolites, il est donc compliqué de définir une taille moyenne de sphérolites pour chaque échantillon et de les comparer entre eux. Une analyse par AFM²⁴ pourrait permettre ce type de mesures.

²⁴ Microscopie à force atomique (atomic force microscopy en anglais)

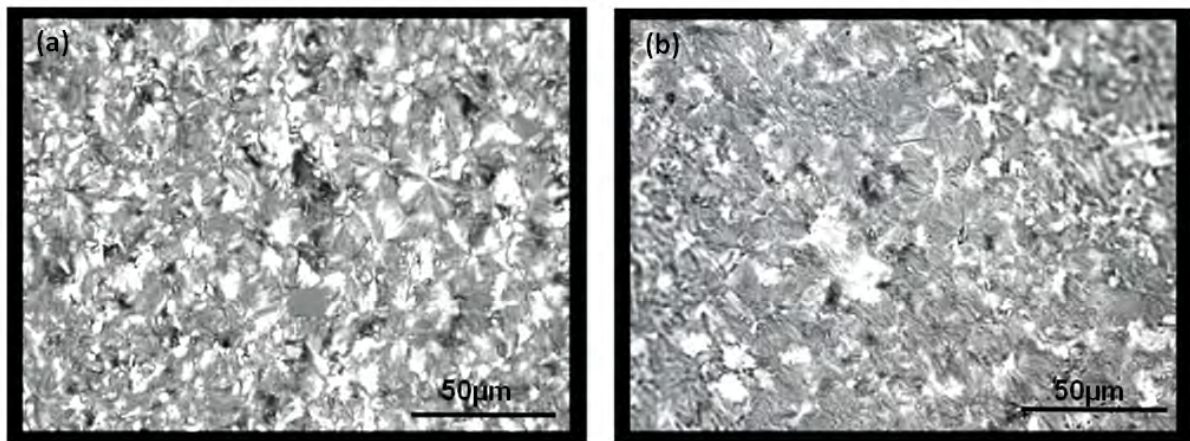


Figure A.67: Microstructure observée par microscopie optique en lumière polarisée pour des échantillons frittés à 3.40 J/cm² pour en température du bac de fabrication de 150°C (a) et 157°C (b)

V.2.5. Mesure des propriétés mécaniques

Le module a été mesuré en flexion trois points, les résultats obtenus sont présentés sur la Figure A.68. Pour les deux températures de chauffage du bac de fabrication le module augmente dans un premier temps lorsque la porosité diminue puis se stabilise en-deçà d'une valeur de porosité située autour de 8%. Logiquement cette stabilisation s'effectue à un module plus élevé, autour de 2100 MPa, pour les échantillons frittés pour une température de 157°C. En effet le taux de cristallinité plus important pour ces échantillons augmente leur rigidité. Pour une température de chauffe de 150°C le module se stabilise autour de 1900 MPa.

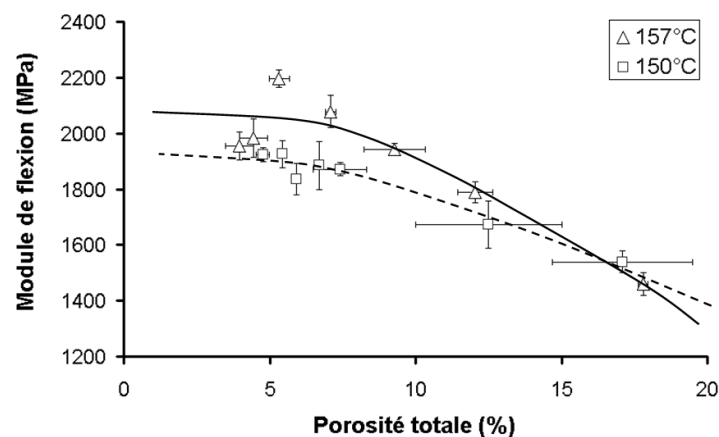


Figure A.68: Evolution du module de flexion pour les deux températures de chauffe (les lignes sont des guides pour les yeux)

La Figure A.69 présente l'évolution de l'élongation à rupture en fonction du taux de cristallinité et de la porosité totale pour les deux températures de chauffe. Pour une élongation à rupture donnée, le taux de cristallinité est légèrement supérieur pour les échantillons frittés à une température de 157°C et leur taux de porosité est plus faible.

Il peut sembler anormal que l'allongement à rupture ne soit pas plus fortement impacté par la diminution de la porosité. En effet, les échantillons frittés à haute E_p avec une température du bac de fabrication de 157°C ne présentent presque aucune porosité fermée et pourtant leur allongement à rupture n'est pas amélioré. Il se peut donc que les pores de petites tailles observés par tomographie RX soient un facteur de concentration de contraintes tout aussi important que les pores de grandes dimensions constatés pour la température de chauffe de 150°C. De plus, le module des pièces frittées à 157°C étant plus élevé, leur ductilité s'en trouve diminuée. Enfin, le taux de cristallinité plus élevé pour ces échantillons implique une diminution du nombre d'enchevêtrements de molécules dans la phase amorphe, ce qui a pour effet un affaiblissement des forces de cohésion entre les cristallites et donc une fragilisation des pièces [Seguela 2005].

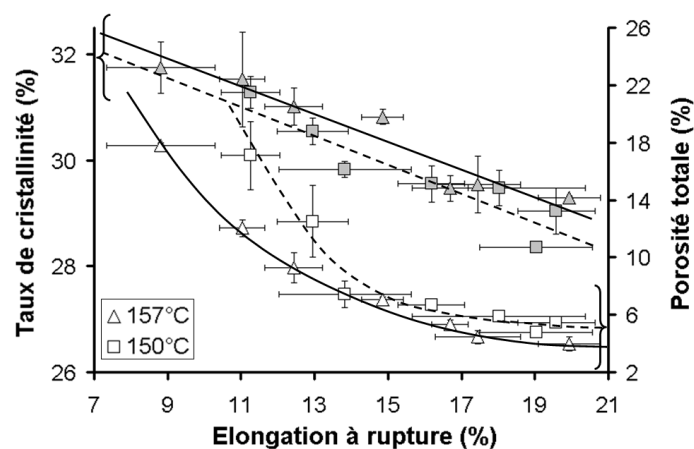


Figure A.69: Evolution de l'élongation à rupture en fonction du taux de cristallinité et du taux de porosité pour les deux températures de chauffe

V.3. Discussion autour des mécanismes de formation de la porosité

L'origine des différences de taux de porosité et de morphologie de pores entre les deux poudres n'est pas tout à fait claire. De nombreux paramètres inhérents aux propriétés physico-chimiques des poudres vont jouer un rôle dans la formation de la porosité. Il est possible de classer ces paramètres en fonction de l'étape du procédé au sein duquel ils interviennent :

- Pendant l'étape d'étalement de la poudre, la morphologie et la distribution granulométrique de la poudre jouent un rôle sur la densité du lit de poudre.
- Pendant le balayage du laser, la taille des grains, les propriétés viscoélastiques et la tension de surface du polymère fondu interviennent dans les processus de fusion puis de coalescence.
- Pendant l'étape de refroidissement, la température de cristallisation a un impact sur le temps de séjour à l'état fondu du polymère.

• Influence de la densité du lit de poudre

Le taux de compaction peut expliquer les différences de porosité entre les deux matériaux. Il paraît logique qu'une densité du lit de poudre plus importante va favoriser la densification au cours du frittage et donc conduire à un taux de porosité plus faible dans la pièce. La densité apparente de la poudre Innov PA est plus grande que pour la Duraform PA, ainsi le plus faible taux de porosité des pièces pour ce matériau pour la majorité des E_p semble logique (cf. paragraphe A.5.1.2.). Cela dit, aux deux plus faibles E_p la porosité est plus importante pour les pièces en Innov PA. L'analyse par tomographie aux RX a révélé que la porosité était concentrée à l'interface entre les couches, et ce phénomène est d'autant plus marqué que l'énergie fournie est faible. Ainsi, la porosité provient essentiellement d'un manque d'adhésion entre les couches. Il est donc probable que pour la poudre Innov PA, la forte densité apparente conduise à une plus faible pénétration du laser dans le lit de poudre. Dans ce cas là, seuls les grains de poudre situés dans la partie haute des couches vont fondre alors que les grains de poudre au fond des couches recevront moins d'énergie et ne fondront que partiellement. Les images en microscopie optique valident en partie cette hypothèse. En effet, l'image de la microstructure de la pièce frittée à 1.36 J/cm² (cf. Figure A.51) montre qu'au cœur de chaque couche il n'y a pas de particules natives, celles-ci sont présentes uniquement à l'interface de deux couches successives.

Pour les échantillons en Duraform PA l'adhésion entre les couches est meilleure. En effet, les images obtenues en tomographie aux RX pour les faibles E_p montrent que la porosité est distribuée de manière plus erratique dans les pièces. Par conséquent, la plus faible densité du lit de poudre favorise probablement la pénétration du laser. De plus, la plus large distribution granulométrique ainsi que son caractère bimodal favorisent aussi l'adhésion entre les couches. En effet, les grains les plus fins nécessitent moins d'énergie pour fondre et donc contribuent à l'adhésion entre les couches. Inversement les grains les plus volumineux ont besoin de beaucoup d'énergie pour fondre et leur cœur est susceptible de rester à l'état natif, même pour les densités d'énergies appliquées les plus élevées. Ainsi, les pièces frittées en Duraform PA peuvent contenir plus de particules à l'état natif tout en ayant une porosité plus faible que celles frittées en Innov PA²⁵.

La Figure A.70 présente un mécanisme possible de la formation de la porosité pour les deux poudres.

²⁵ Phénomène observé pour les échantillons frittés pour de faibles valeurs d' E_p .

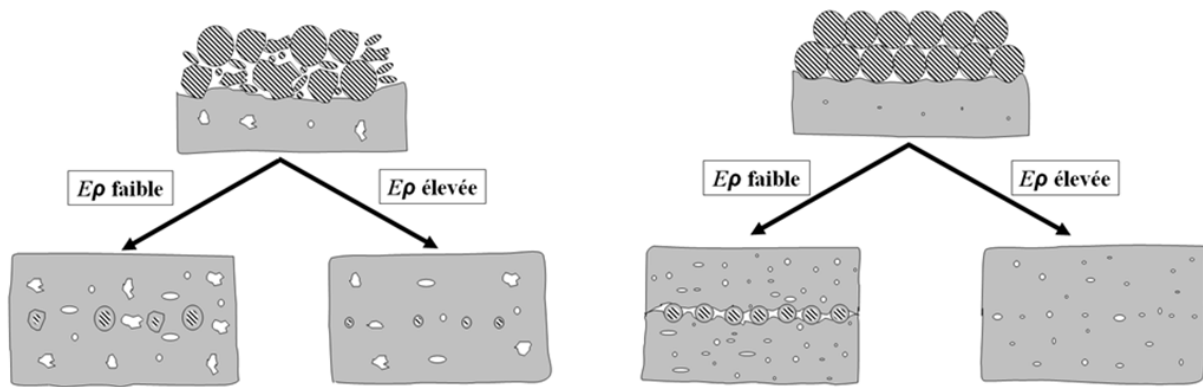


Figure A.70: Influence de la distribution granulométrique sur la formation de la porosité, Duraform PA à gauche et Innov PA à droite

• Le processus de coalescence

Il est connu que les paramètres qui vont avoir un impact sur la coalescence sont les suivants [Frenkel 1945, Eshelby 1949, Bellehumeur 1998] : le rayon des particules, la viscosité à l'état fondu et la tension de surface.

Ainsi, si l'on considère la taille de particules, la coalescence devrait être plus rapide pour la poudre Innov PA. En revanche, sachant que la viscosité limite varie avec le cube de la masse molaire, du point de vue de la viscosité la coalescence devrait être favorisée pour la poudre Duraform PA, de masse molaire plus faible. Nous verrons dans le paragraphe suivant (partie A.6.2.2) que dans l'intervalle de masse molaire considérée ici, aucune différence significative de distribution de la porosité n'est constatée.

La tension de surface a été mesurée entre 25°C et 120°C pour les deux matériaux et s'est avérée être sensiblement identique et conforme à la littérature²⁶, de plus l'influence de la tension de surface est beaucoup plus faible que celle de la viscosité pour la coalescence [Pérot 2006].

Par conséquent, la coalescence ne semble pas être le phénomène physique déterminant concernant la différence de formation de la porosité entre les deux poudres. De plus, une étude sur la coalescence de particules de poudre Innov PA sera présentée dans la partie B.4.2 et confirmera cette hypothèse.

• L'état fondu

Lorsque le polymère est à l'état fondu la diffusion et la dissolution des gaz contenus dans les porosités a lieu. Ainsi, il peut être admis que la porosité diminuera d'autant plus que le polymère restera longtemps à l'état fondu. Par conséquent le matériau possédant la plus basse température de cristallisation restera le plus longtemps à l'état fondu et donc laissera le plus de temps à la porosité pour se résorber. La poudre Duraform PA possédant la plus basse température de cristallisation, le taux de porosité devrait être plus faible pour les pièces frittées avec cette poudre. Or, l'analyse de la porosité a révélé l'inverse. Cela dit, pour la

²⁶ Les mesures de tension de surface pour la poudre Innov PA sont présentées dans la partie B.4.2.1.

poudre Innov PA, si l'on augmente son temps de séjour à l'état fondu, en élevant la température de chauffage du bac de frittage, une diminution significative de la porosité est observée.

Kontopoulou et al [Kontopoulou 1999] ont montré que la dissolution des bulles d'air dans un polymère fondu dépendait principalement de la taille initiale des bulles, de la tension de surface et de la concentration en air dans le polymère. On peut donc penser que la taille beaucoup plus élevée des pores pour les échantillons en Duraform PA ainsi que la plus faible densité de lit de poudre (augmentant la quantité d'air piégé dans le polymère fondu, et donc par la suite la concentration en air dans celui-ci) sont des éléments qui ralentissent fortement, voire inhibent, la dissolution des bulles d'air pour cette poudre.

Par conséquent, la diffusion et la dissolution des bulles d'air dans le polymère fondu est un phénomène qui joue un rôle important dans la formation de la porosité, mais celui-ci est limité par la taille des pores et la saturation en air du polymère fondu.

V.4. Conclusion

Cette étude a permis dans un premier temps de mettre évidence l'influence de l'énergie fournie à la poudre (par l'intermédiaire du laser) et des propriétés des poudres sur la microstructure des pièces et leurs propriétés mécaniques.

Dans un second temps, les mécanismes de formation de la porosité ainsi que les paramètres des poudres ayant le plus d'influence sur ceux-ci ont pu être mis en évidence :

- Ainsi, il est apparu qu'une densité du lit de poudre élevée, qui peut sembler nécessaire à l'obtention de pièces denses, n'est pas forcément préférable. En effet, un lit de poudre trop dense peut limiter la pénétration du laser au cœur des couches et donc empêcher une bonne adhésion entre les couches successives.

- De plus, même s'il est évident que la viscosité à l'état fondu intervenant au moment de la coalescence est un paramètre essentiel lors du frittage, il ne semble pas qu'une évolution de celle-ci soit responsable des différentes caractéristiques de la porosité dans les pièces obtenues en polyamide 12. En d'autres termes, le niveau de fluidité du polyamide 12 à l'état fondu dans l'intervalle de masses molaires étudié semble suffisant pour permettre la coalescence dans un délai suffisamment court.

Finalement, afin de comprendre l'impact du temps de séjour à l'état fondu du polymère, des échantillons ont été frittés, avec celle des deux poudres étudiées précédemment qui ne post-condense pas (Innov PA), en augmentant la température du bac de frittage. Il est apparu que pour des valeurs élevées de densité d'énergie la porosité pouvait être totalement éliminée. Ainsi, il semble que la durée de maintien à l'état fondu des pièces frittées a une influence directe sur la porosité, la dissolution au sein du polyamide 12 du gaz, principalement azote, contenu dans les pores permet donc la réduction de la fraction de porosité. Pour les valeurs les plus faibles de densité d'énergie, la porosité mesurée est due au manque d'adhésion entre les couches, la porosité étant presque nulle à l'intérieur des couches étalées. Cependant, malgré un taux de porosité presque nul, les propriétés d'élongation à rupture restent inchangées. Plusieurs raisons à ce phénomène peuvent être avancées. Tout d'abord, le taux de cristallinité des pièces frittées avec une température plus élevée augmente, ce qui rend les pièces plus rigides. Ensuite, il est possible que des pores de taille plus faible soient des zones de concentration de contraintes tout aussi influentes sur les propriétés à la rupture que les pores de tailles plus élevées, même en plus grand nombre.

Par conséquent, cette étude a permis de mettre en avant plusieurs paramètres clés intervenant lors du processus de frittage laser :

- La densité d'énergie fournie par le laser,
- La densité du lit de poudre, dépendant de la morphologie des grains de poudre ainsi que de la distribution granulométrique,
- La température de chauffage du bac de fabrication.

Très peu d'études ont été publiées sur les mécanismes de formation de la porosité au cours du procédé de frittage laser ainsi que sur la microstructure des pièces frittées. Notre approche

plus approfondie de ce sujet contribue à une interprétation mieux argumentée des relations structure-propriétés de ces objets²⁷. En outre, elle pose les bases d'études à venir et hiérarchise les paramètres à faire varier.

²⁷ Ces travaux ont fait l'objet d'une publication : S. Dupin, O. Lame, C. Barrès, J.Y. Charneau. *Microstructural origin of physical and mechanical properties of polyamide 12 processed by laser sintering*. Soumis à European Polymer Journal (2012).

VI. Influence du recyclage des poudres sur le procédé de frittage laser

Au cours de chaque cycle de fabrication par frittage laser, seule une faible proportion de la poudre du bac est réellement transformée (10 à 20%), la grande majorité n'est pas frittée. En effet dans le bac de fabrication les pièces frittées sont entourées et supportées par de la poudre libre qui n'a pas subi d'exposition au laser mais qui séjourne à température élevée pendant de longues durées, subissant ainsi un vieillissement thermique. Par conséquent la réutilisation de cette quantité de poudre qui a subi un cycle de fabrication est un enjeu majeur afin de diminuer le coût des pièces et l'impact environnemental du procédé.

Actuellement les deux principaux fabricants de machines de frittage proposent chacun une poudre de polyamide 12 spécifique pour leur machine. Ces poudres nommées Duraform PA pour 3D Systems et PA 2200 pour EOS présentent le désavantage de post-condenser lorsqu'elles sont placées à une température supérieure à leur transition vitreuse. Cette post-condensation entraîne une augmentation de la masse molaire du polymère ce qui affecte les propriétés physico-chimique des poudres.

Cette partie a pour objectif dans un premier temps de caractériser le vieillissement thermique et la post-condensation d'une de ces deux poudres, le PA 2200, et dans un deuxième temps d'étudier l'influence de la réutilisation de cette poudre sur les propriétés mécaniques et microstructurales des pièces frittées.

VI.1. Evolution des propriétés physico-chimiques d'une poudre de polyamide 12 au cours du vieillissement thermique

VI.1.1. Etude qualitative de la dégradation du PA 2200

Dans un premier temps, une étude de la thermo-oxydation a été entreprise par spectroscopie infrarouge. Des échantillons de poudres vieillis en étuve sous air et sous vide à 170°C entre 3 heures et 120 heures ont été analysés. Un jaunissement, caractéristique de l'oxydation, est constaté pour les échantillons vieillis sous air. Cette oxydation doit conduire à la formation de fonctions carboxyliques visibles en spectroscopie IR [Do 1987]. Or, nous n'avons constaté aucune différence significative entre les spectres, par conséquent cette technique ne semble pas adaptée à la caractérisation de la thermo-oxydation. D'autres techniques auraient pu être mises en œuvre afin de détecter la thermo-oxydation. En effet Oliveira et al [Oliveira 2008] ont montré que la spectroscopie UV-visible permettait de caractériser la dégradation du polyamide 11 de manière plus efficace que la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie Raman aurait également pu être utilisée. Toutefois, notre objectif n'était pas celui-ci, et nous avons privilégié la caractérisation des propriétés de mise en œuvre du polymère à celle de sa structure chimique, comme nous le montrerons par la suite. Par ailleurs, les machines de frittage fonctionnent en général sous atmosphère inerte afin de minimiser la thermo-oxydation.

Afin d'analyser la dégradation du pol yamide 12 à haute température, des mesures thermogravimétriques ont été entreprises. Environ 8 mg de poudre sont placés dans un analyseur thermogravimétrique (modèle TGA Q500, Thermal Analysis) puis chauffés entre 20°C et 550°C à 10°C/min sous atmosphère d'azote ou sous air. Les thermogrammes obtenus ainsi que la dérivée de la perte de masse par rapport à la température sont présentés sur la Figure A.71.

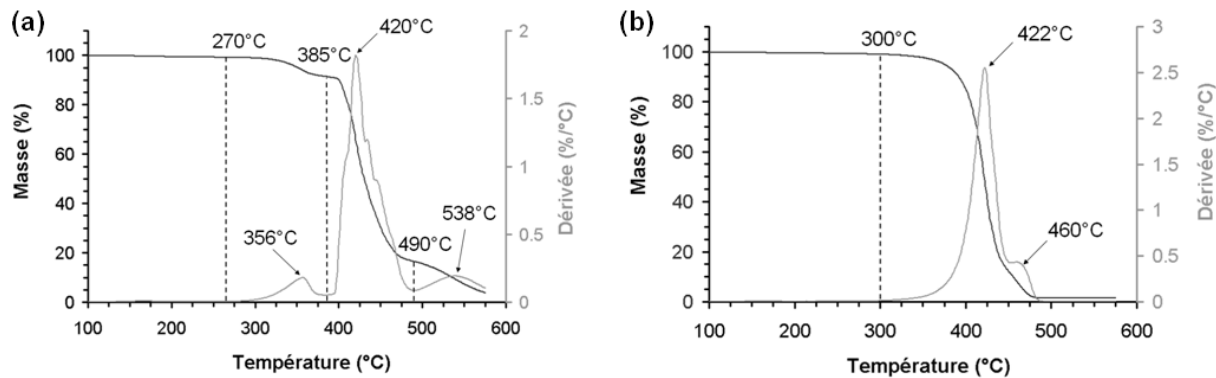


Figure A.71: Analyses thermogravimétriques du PA 2200 effectuées sous air (a) et sous azote (b)

Le thermogramme obtenu sous air présente quatre régions distinctes. La première située en dessous de 270°C pour laquelle aucune perte de masse significative n'est mesurée, malgré un brunissement qui montre que la thermo-oxydation a lieu mais n'occasionne pas de perte de masse. La seconde région, entre 270°C et 385°C, correspond à une perte de masse d'environ 7%, avec un maximum de la dérivée au voisinage de 356°C. Entre 385°C et 490°C, 75% du polymère se dégrade, la courbe de la dérivée de la perte de masse pour cette région comporte plusieurs épaulements qui montrent que la dégradation du pol yamide 12 se déroule selon plusieurs étapes successives. La température correspondant au maximum de la dérivée dans cette région se situe à 420°C. Enfin la quatrième et dernière étape se situe au delà de 490°C. Au cours de celle-ci, une dernière perte de masse d'environ 14% a lieu, menant à un taux de résidu d'environ 4% à 575°C.

Le thermogramme obtenu sous azote ne présente que deux régions distinctes. La première en dessous de 300°C pour laquelle aucune perte de masse significative n'est mesurée et la seconde entre 300°C et 500°C pour laquelle la totalité du polymère se dégrade. Cette dégradation se déroule selon deux étapes successives dont les températures correspondant au maximum de la dérivée se situent à 422°C et 460°C. Au delà de 500°C ne subsiste plus qu'environ 1.5% de la masse initiale. Par conséquent, sous azote le polyamide 12 commence à se dégrader à une température plus élevée que sous air mais la cinétique de dégradation est plus rapide, ce qui conduit à une stabilisation de la masse résiduelle dès 500°C alors que sous air cette masse résiduelle n'est toujours pas stabilisée à 575°C. De plus, la première étape de dégradation sous air n'est pas visible sous azote. Cela dit, une ATG effectuée à une vitesse de chauffe plus faible aurait peut être révélé la présence de cette étape.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux provenant d'études antérieures [Levchik 1992]. Le jaunissement observé avant le début de la perte de masse correspond à la formation d'oligoénamines suivant la réaction décrite au paragraphe A.2.8.2. La première étape de dégradation, visible sous air, correspond à la volatilisation des produits les plus légers notamment les monomères et des oligomères (la perte de masse lors de cette étape est du même ordre de grandeur que le pourcentage d'oligomères de faibles masses mesuré par chromatographie d'exclusion stérique). Enfin, au cours de l'étape principale de dégradation observée sous air et sous azote autour de 420°C, le polymère subit une ou plusieurs des étapes de réaction décrites dans le paragraphe A.2.8 conduisant à la volatilisation de molécules d'eau, de nitriles insaturés et de groupements vinyliques jusqu'à l'obtention de résidus carbonés.

VI.1.2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique

Au cours du procédé de frittage sélectif la poudre est maintenue très longtemps à haute température. Ce séjour au dessus de la température de transition vitreuse peut induire une post-condensation du polyamide 12 et donc augmenter la masse molaire du polymère. La très faible solubilité du polyamide 12 dans la plupart des solvants rendant difficile la mesure de masses molaires par CES, l'évolution de la masse molaire a été caractérisée par mesure d'indice de viscosité en solution.

L'indice de viscosité exprimé en mL/g est calculé selon l'équation suivante :

$$IV = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 * C} \quad \text{Equation A.14}$$

avec η la viscosité de la solution de polymère en Pa/s, η_0 la viscosité du solvant en Pa/s et C la concentration en polymère dans la solution, en g/ml.

Plus la masse molaire du polymère sera élevée plus l'IV sera grand.

La méthode est fondée sur l'emploi d'un viscosimètre à tube capillaire type Ubbelohde (cf. Figure A.72) placé dans une enceinte thermo-régulée. Ce dispositif permet de mesurer les vitesses d'écoulement, d'une part d'un volume déterminé de solvant pur, d'autre part du même volume de la solution étudiée. Selon la loi de Poiseuille, la viscosité d'un liquide soumis à cet essai est proportionnelle à son temps d'écoulement à travers le tube capillaire. Le rapport η/η_0 des viscosités de la solution et du solvant est donc égal au rapport des durées d'écoulement t/t_0 de ces liquides, et l'indice de viscosité peut alors être obtenu simplement par la formule suivante :

$$IV = \frac{t - t_0}{t_0 * C} \quad \text{Equation A.15}$$

Le viscosimètre utilisé dans cette étude est un viscosimètre d'Ubbelohde à niveau suspendu (Schott-Gerate, type 526 13) avec un capillaire de diamètre 0,78 mm, plongé dans un bain

thermostaté à 25°C (thermostat Schott CT 1150). Le tout est relié par des tuyaux de jonction en téflon à une pompe péristaltique et un appareil de mesure du temps d'écoulement.

Les solutions de polyamide 12 ont été réalisées dans un mélange 50/50 en masse de phénol et de 1,2-dichlorobenzène à une concentration de 5 g/L. La dissolution s'effectue à 135°C pendant 15 minutes environ. Le temps d'écoulement caractéristique de chaque solution est obtenu en calculant la moyenne de trois temps mesurés successivement.

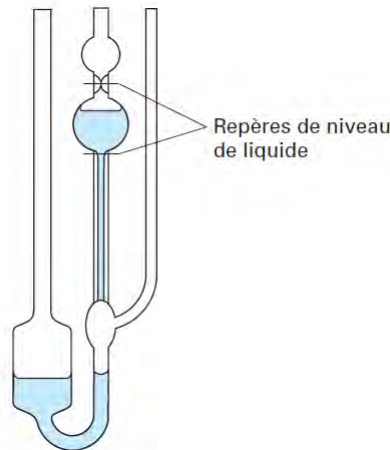


Figure A.72: Viscosimètre d'Ubbelohde

Afin de caractériser la post-condensation du PA 2200, plusieurs échantillons de poudres ont été exposés à des températures allant de 130°C à 160°C pendant 3, 6 et 9 heures. Pour chaque vieillissement environ 3g de poudre ont été déposées dans des coupelles en aluminium, puis ces coupelles étaient placées dans une étuve sous vide préalablement chauffée à la température choisie. La Figure A.73 présente l'évolution de l'IV en fonction de la durée de vieillissement pour différentes températures. Il apparaît que la variation de l'IV dans la gamme de temps de vieillissement étudiée peut être considérée comme linéaire en première approximation.

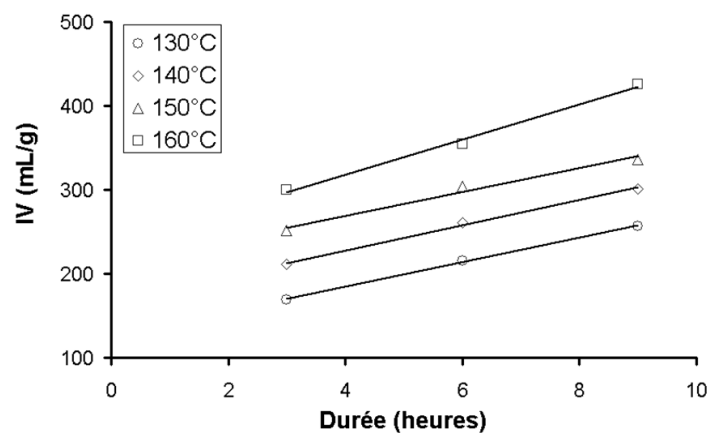


Figure A.73: Evolution de l'indice de viscosité avec le temps de vieillissement pour différentes températures

Afin de caractériser cette réaction de post condensation la mesure de l'énergie d'activation a été entreprise grâce à une méthode isoconversionnelle. Les méthodes isoconversionnelles permettent de juger de la complexité d'un système réactif et de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation E_a avec l'avancement de la réaction caractérisé dans notre cas par l'IV. Le principe des ces méthodes postule que pour un avancement de la réaction donné, la vitesse de la réaction n'est fonction que de la température [Sbirrazzuoli 1997], ce qui s'écrit :

$$\frac{dIV}{dt} = A_{IV} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(IV) \quad \text{Equation A. 16}$$

où A_{IV} est un facteur préexponentiel constant pour un IV donné, $f(IV)$ est également constant pour un IV donné.

Pour obtenir l'énergie d'activation nous avons utilisé le principe des méthodes intégrales en considérant l'intégrale de l'Equation A.16 qui se réarrange de la façon suivante :

$$\ln(t)_{IV} = \ln C - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equation A. 17}$$

avec C une constante, et E_a une énergie d'activation apparente car potentiellement fonction de IV.

L'énergie d'activation s'obtient en traçant $\ln(t)_{IV}$ en fonction de $1/T$ pour chaque IV. Ainsi, en restant dans la gamme de durée de vieillissement étudiée, le temps nécessaire à l'obtention d'un IV allant de 225 mL/g à 350 mL/g pour différentes températures a été extrapolé des courbes de la Figure A.73. Les droites correspondantes sont représentées sur la Figure A.74.

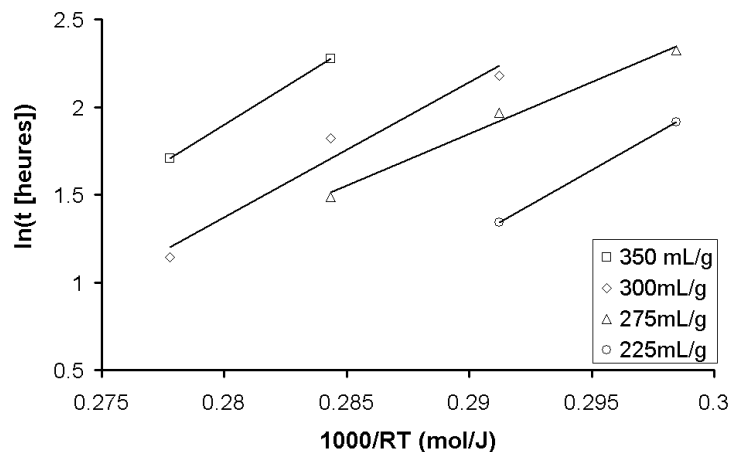


Figure A.74: Détermination de l'énergie d'activation E_a de la réaction de post-condensation pour le polyamide 12

L'énergie d'activation apparente, correspondant à la réaction de post-condensation dans la gamme d'IV étudiée, a été calculée en faisant la moyenne des cinq énergies issues des pentes des courbes figurant sur la Figure A.74. La valeur obtenue est de $75.4 \text{ kJ/mol} \pm 11.5 \text{ kJ/mol}$, cette énergie d'activation est stable dans le domaine d'IV concerné, on peut donc supposer que celle-ci correspond à l'énergie d'activation de la réaction. L'importante incertitude

obtenue est due au faible nombre de points ayant servi à la construction des différentes courbes. La valeur de notre énergie d'activation est proche de celle obtenue par Acierno et al [Acierno 2005] pour le polyamide 11 par mesures rhéologiques (67 kJ/mol).

La post condensation en étuve a été effectuée pour des durées allant jusqu'à 24 heures. Il s'est avéré que pour une température de 160°C, l'IV diminuait légèrement par rapport à la valeur obtenue pour 9 heures de vieillissement. Un très léger jaunissement a également été constaté pour cet échantillon, on peut donc penser que l'étuve sous vide présentait une légère fuite occasionnant l'entrée d'oxygène et donc la thermo-oxydation. Cette thermo-oxydation devient non négligeable pour les échantillons restés une longue période dans l'étuve sans renouvellement du vide i.e. pour 24 heures de vieillissement. De plus la valeur de 425 mL/g obtenue pour 9 heures de vieillissement à 160°C correspond à la plus grande valeur d'IV obtenue lors d'une seconde analyse de vieillissement présentée dans le prochain paragraphe. On peut donc assimiler cet indice de viscosité à la valeur correspondant à la fin de la réaction de post condensation, et donc à la masse molaire la plus élevée atteignable pour le polyamide 12 constituant la poudre PA 2200.

VI.1.3. Evolution des propriétés thermiques

Le vieillissement subi par les poudres au fil des réutilisations va provoquer une évolution des propriétés physiques du polyamide 12 et notamment des propriétés thermiques. Cette évolution des propriétés thermiques a été caractérisée par DSC sur des échantillons de poudre de PA 2200 vieillis artificiellement dans une étuve sous vide chauffée à 170°C (température proche de celle de la surface du lit de poudre lors du frittage). Le Tableau A.10 présente les résultats des mesures d'IV correspondant aux différents vieillissements. On peut remarquer dans un premier temps que les IV sont plus faibles que ceux obtenus dans le paragraphe précédent pour des températures plus faibles et à des durées de vieillissement équivalentes. Cette différence s'explique en partie par le conditionnement des poudres au cours du vieillissement. Lors de l'étude précédente le vieillissement a été effectué sur 2 à 3 grammes de poudre placés dans une coupelle en aluminium alors que pour cette étude la poudre était conditionnée dans des flacons en verre d'environ 100 mL (représentant environ 50 g de poudre). Ce conditionnement étant beaucoup moins favorable à l'évacuation de l'eau libérée lors de la réaction de post-condensation, cette réaction s'en trouve donc fortement ralentie.

Temps (heure)	3	6	9	24	48	120
IV (mL/g)	132.0	188.3	217.6	333.0	376.8	403.6

Tableau A.10: Evolution de l'indice de viscosité avec la durée de vieillissement à 170°C sous vide pour le PA 2200

La Figure A.75 présente l'évolution de la température de fusion (correspondant ici au maximum du pic de fusion du thermogramme DSC) et de l'enthalpie de fusion avec le temps

de vieillissement. Une augmentation de ces deux grandeurs est observée, mais l'évolution ralentit pour la température de fusion entre 187°C et 188°C et une stabilisation est observée au voisinage de 114 J/g pour l'enthalpie de fusion. Gogolewski et al [Gogolewski 1980] ont réalisé une étude similaire mais l'évolution de l'enthalpie et la température de fusion était sensiblement différente. En effet dans un premier temps ils n'ont observé qu'une faible variation de ces deux grandeurs entre 0 et 10 heures de recuit (évolution du point de fusion de 174°C à 174.5°C et de l'enthalpie de fusion de 41.8 J/g à 43.9 J/g) puis une forte augmentation a été mesurée entre 10 heures et 1000 heures (évolution du point de fusion de 174.5°C à 186°C et de l'enthalpie de fusion de 43.9 J/g à 94.1 J/g) pour finalement se stabiliser au delà. Cette augmentation est due au phénomène de perfection cristalline qui conduit à l'épaississement des cristallites déjà formés [Belec 1995, Gogolewski 1980]. Nous avons effectué des mesures par diffraction des rayons X aux petits angles afin de vérifier si l'évolution du point de fusion de nos échantillons était due à un épaississement des lamelles cristallines. Aucune variation significative de la longue période n'a été constatée pour les différents échantillons. Ceci ne prouve pas une absence d'évolution des lamelles cristallines mais plutôt que l'analyse SAXS n'est pas suffisamment sensible, dans notre cas, pour mettre en évidence un tel phénomène.

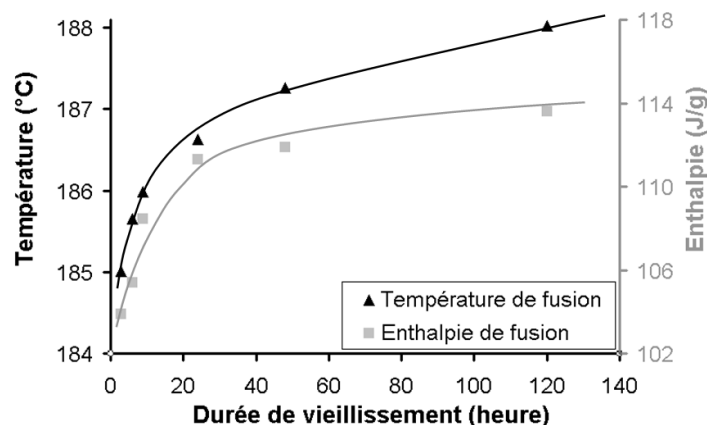


Figure A.75: Influence de la durée de vieillissement sur la température et l'enthalpie de fusion (valeurs moyennes obtenues à l'issue de deux mesures de DSC)

Les températures de cristallisation ainsi que l'enthalpie de cristallisation des poudres après différentes durées de vieillissement sont données sur la Figure A.76. Une diminution de ces deux grandeurs est observée et celles-ci se stabilisent autour de 144.5°C pour la température de cristallisation et 52.5 J/g pour l'enthalpie. Cette diminution est due à l'augmentation de la masse molaire lors du vieillissement [Luo 2002], ainsi la stabilisation observée pour ces deux grandeurs est due à la stabilisation de la masse molaire du polyamide 12 correspondant à la fin de la réaction de post-condensation. L'accroissement de la taille des chaînes macromoléculaires rend leur arrangement en cristallites plus difficile ce qui conduit à une diminution de la température de cristallisation ainsi que de l'enthalpie de cristallisation. Lors

du vieillissement de 120 heures, une augmentation de la température de cristallisation est observée. Il est possible que cette valeur soit due à une dégradation du polymère.

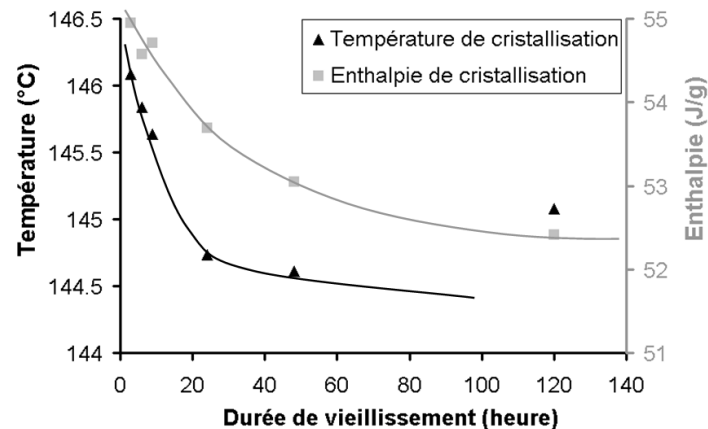


Figure A.76: Influence de la durée de vieillissement sur la température et l'enthalpie de cristallisation (valeurs moyennes obtenues à l'issue de deux mesures de DSC)

Ainsi, le vieillissement du polyamide 12 au cours de la phase de préchauffage va conduire à une augmentation de la fenêtre de frittage (environ 5°C pour une poudre vieillie 48 h), ce qui est a priori bénéfique quant à l'utilisation de la poudre lors du frittage. Cette observation est d'autant plus vraie pour les polyamides 12 qui post-condensent, cette réaction entraînant une diminution de la température de cristallisation. Un polyamide ayant les bouts de chaînes modifiés afin d'empêcher la réaction de post-condensation aura un comportement différent. Ainsi une analyse similaire a été effectuée sur la poudre Innov PA qui ne post-condense pas. Une légère augmentation de la température de fusion a été observée alors que la température de cristallisation est restée stable, excepté pour 120 heures de vieillissement pour lequel la température de cristallisation augmente, ce qui pourrait confirmer la dégradation du polymère pour ces conditions.

L'évolution du pic de seconde fusion, après la cristallisation, a également été étudiée et est présenté sur la Figure A.77. Tout d'abord, comme on a pu le constater à la partie A.5.1.3, la température de fusion du polymère recristallisé est inférieure à la température de fusion du polymère natif. Ensuite deux pics de fusion sont visibles. En effet, il a été montré pour le polyamide 12, par Ishikawa et al [Ishikawa 1980], qu'après une recristallisation le pic de fusion était constitué de deux pics, l'un n'évoluant pas (le plus grand) alors que le second évoluait lorsque la vitesse de recristallisation changeait (le plus petit)²⁸. Ici le constat est inverse, la masse molaire semble n'avoir un effet que sur le pic de fusion le plus grand, le second pic restant invariable. L'évolution de la température de fusion (assimilée au maximum du pic de fusion le plus grand) ainsi que de l'enthalpie de fusion (calculée en prenant l'aire sous les deux pics de fusion) est présentée sur la Figure A.78. Il apparaît que lorsque la durée de vieillissement augmente la température et l'enthalpie de fusion diminuent. Ces résultats

²⁸ Ce point aura l'occasion d'être vérifié lors de l'étude de cristallisation dans la partie B.

confirment que lorsque la masse molaire augmente le taux de cristallinité diminue. La diminution de la température de fusion pourrait s'expliquer par une diminution de la taille des cristallites

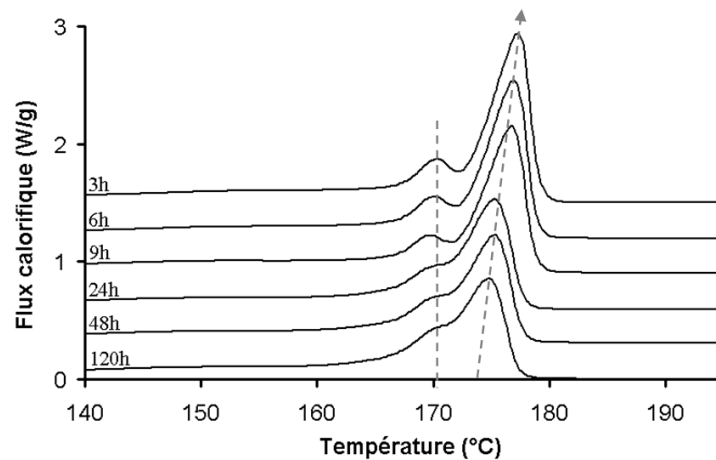


Figure A.77: Thermogrammes de DSC obtenus lors de la deuxième montée en température

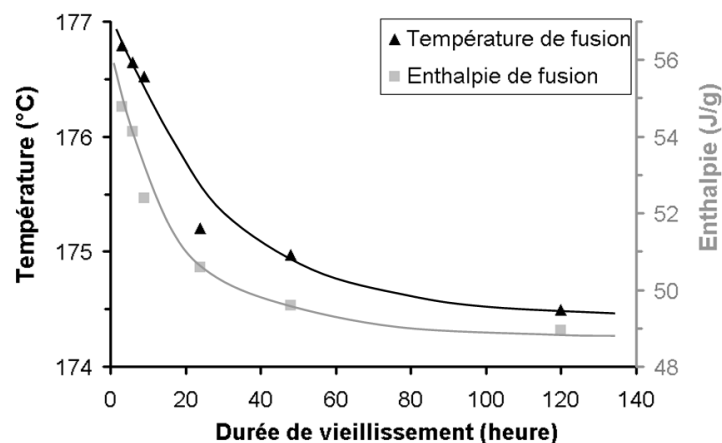


Figure A.78: Evolution de la température et de l'enthalpie de fusion lors du deuxième passage en DSC (valeurs moyennes obtenues à l'issue de deux mesures de DSC)

En conclusion à cette étude, deux phénomènes principaux vont avoir un impact sur les propriétés thermiques de la poudre PA 2200. Dans un premier temps le maintien à haute température va conduire à la perfection cristalline, ce qui augmentera la température de fusion. Dans un second temps, l'augmentation de la masse molaire va ralentir la cristallisation, conduisant à une diminution de la température et de l'enthalpie de cristallisation.

VI.2. Evolution des propriétés des pièces frittées en PA 2200 lors des réutilisations

Afin d'étudier l'impact de la réutilisation de la poudre PA 2200 sur les propriétés des pièces, cinq fabrications identiques ont été effectuées en utilisant le même lot de poudre. Après chaque fabrication la poudre du bac de fabrication était récupérée et réutilisée intégralement et sans « rafraîchissement » pour la fabrication suivante. La méthodologie est la même que pour la partie A.5 ; cinq éprouvettes de tractions et cinq barreaux de flexions sont fabriqués et reliés à un support (cf. Figure A.33). Sept grappes ont été frittées pour sept densités d'énergies différentes allant de 1.36 J/cm² à 3.40 J/cm².

VI.2.1. Vieillessement de la poudre PA 2200 en machine

L'évolution des propriétés des poudres a été analysée afin de vérifier si elle correspondait à l'évolution constatée lors d'un vieillissement artificiel sous étuve.

Tout d'abord des mesures d'indice de viscosité ont été menées afin de constater l'évolution de la masse molaire au fil des réutilisations. Le Tableau A.11 présente les résultats obtenus pour la poudre avant chaque fabrication. Ainsi l'IV correspondant à la fabrication 1 concerne la poudre neuve, celui de la fabrication 2 concerne la poudre récupérée après la fabrication 1 et ainsi de suite.

N° de fabrication	1	2	3	4	5
IV (mL/g)	123.7	161.3	185.1	213.5	206.8

Tableau A.11: Evolution de l'indice de viscosité pour la poudre avant chaque fabrication

L'augmentation de l'IV observée au fil des réutilisations confirme bien le phénomène de post-condensation subi par la poudre au cours du procédé. Notons qu'une diminution de l'IV est constatée après la fabrication 4, par conséquent on peut supposer qu'une dégradation a eu lieu au cours de cette fabrication. L'hypothèse selon laquelle la poudre aurait fini de post-condenser lors de la fabrication 4 après avoir consommé tous les bouts de chaînes est à écarter. En effet l'IV de 213.5 mL/g atteint avant la fabrication 4 est bien plus faible que l'IV maximum atteint lors du vieillissement artificiel décrit au précédant paragraphe (425 mL/g). De plus, l'IV mesuré sur la poudre récupérée après la fabrication 5 est supérieur à celui obtenu juste avant cette fabrication (256.4 mL/g au lieu de 206.8 mL/g), ce qui confirme la poursuite de la post-condensation.

Les propriétés thermiques ont également été caractérisées par DSC, le Tableau A.12 récapitule les résultats obtenus. Comme attendu la température de fusion augmente légèrement au fil des réutilisations, confirmant la présence du phénomène de perfection cristalline lors du procédé, mais l'enthalpie de fusion reste stable. La température et l'enthalpie de cristallisation diminuent au fil des réutilisations, reflétant l'influence de la

masse molaire sur ces propriétés. De plus ces deux grandeurs augmentent légèrement après la fabrication 4 ce qui est en adéquation avec la diminution de l'IV constatée après cette même fabrication. Enfin le comportement du polymère à la fusion lors du deuxième passage est identique à celui observé lors de la cristallisation.

Fabrication	T_f natif (°C)	ΔH_f natif (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_f recristallisé (°C)	ΔH_f recristallisé (J/g)
N°1	184.9	105.6	146.2	57.1	176.7	56.7
N°2	185.4	105.3	145.4	53.8	176.2	53.9
N°3	185.9	103.4	145.4	55.6	176.1	54.4
N°4	186.4	105.3	144.6	52.3	175.6	51.5
N°5	186.4	104.7	145.2	53.3	175.9	52.5

Tableau A.12: Evolution des propriétés thermiques de la poudre PA 2200 au fil des réutilisations (valeurs moyennes obtenues à l'issue de deux mesures DSC)

VI.2.2. Evolution de la porosité des pièces frittées

Le taux de porosité des échantillons a été mesuré après chaque fabrication. La méthode de mesure est identique à celle décrite dans le paragraphe A.4.2.1. Les Figure A.79 et Figure A.80 présentent l'évolution de la porosité totale, ouverte et fermée. Il apparaît dans un premier temps que la porosité est plus importante pour les éprouvettes issues de la fabrication N°2. Un problème lors de cette fabrication a vraisemblablement eu lieu. Nous savons que lors de sa première utilisation, la poudre PA 2200 a tendance à provoquer un dépôt de monomère sur les parois de la machine de frittage. Par conséquent, et même si un nettoyage de la lentille a été effectué après chaque fabrication, une couche de monomère a dû persister sur la lentille lors de cette fabrication entraînant une perte de l'énergie fournie par le laser. Nous ne discuterons donc que des résultats des fabrications 1, 3, 4 et 5.

Dans un deuxième temps, il semble que la porosité ouverte augmente sensiblement au fil des réutilisations, ceci est toutefois plus marqué aux faibles densités d'énergies. Cette différence a des répercussions sur la porosité totale qui par conséquent évolue de la même manière. Concernant la porosité fermée, aucune tendance ne peut être mise en avant. L'évolution des propriétés de la poudre au fil des réutilisations semble donc avoir des répercussions uniquement sur la porosité ouverte c'est-à-dire sur l'état de surface des échantillons. Cette observation va dans le sens de l'apparition de la texture peau d'orange décrite dans la littérature [Pham 2008]. Celle-ci n'a pu être observée sur nos échantillons, ceux-ci ne présentant pas de surface suffisamment étendue dans le plan perpendiculaire au lit de poudre, mais il est clair qu'une texture plus rugueuse en surface va conduire à une quantité plus importante de diiodométhane adsorbée, lors de la mesure de porosité, augmentant la valeur résultante de porosité ouverte.

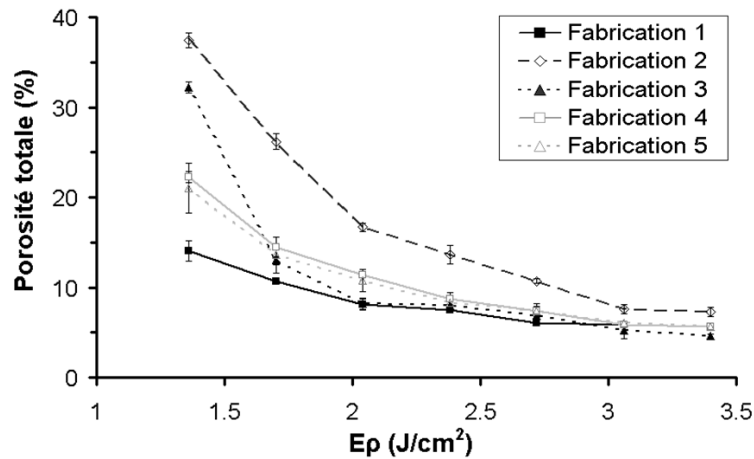


Figure A.79: Evolution de la porosité totale des échantillons frittés lors des différentes fabrications

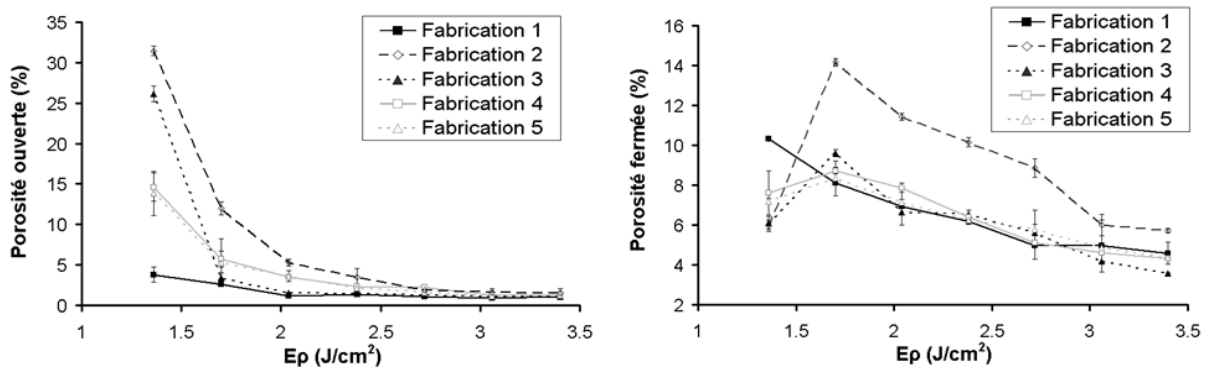


Figure A.80: Evolution de la porosité ouverte et fermée des échantillons frittés lors des différentes fabrications

La porosité a également été caractérisée par tomographie aux rayons X. Ici, seule l'analyse de la microstructure des échantillons frittés avec une densité d'énergie de 3.40 J/cm², lors des fabrications 1, 3, 4 et 5, est présentée. Les images correspondant aux sections 2D de chaque échantillon sont présentées sur la Figure A.81. Il n'apparaît pas de différences majeures entre les fabrications, du point de vue de la microstructure. Seul l'échantillon issu de la fabrication 3 semble différent, avec un nombre de pores plus faible. On peut noter que la microstructure de ces échantillons est très similaire à la microstructure des échantillons issus de la poudre Duraform PA (cf. Figure A.41).

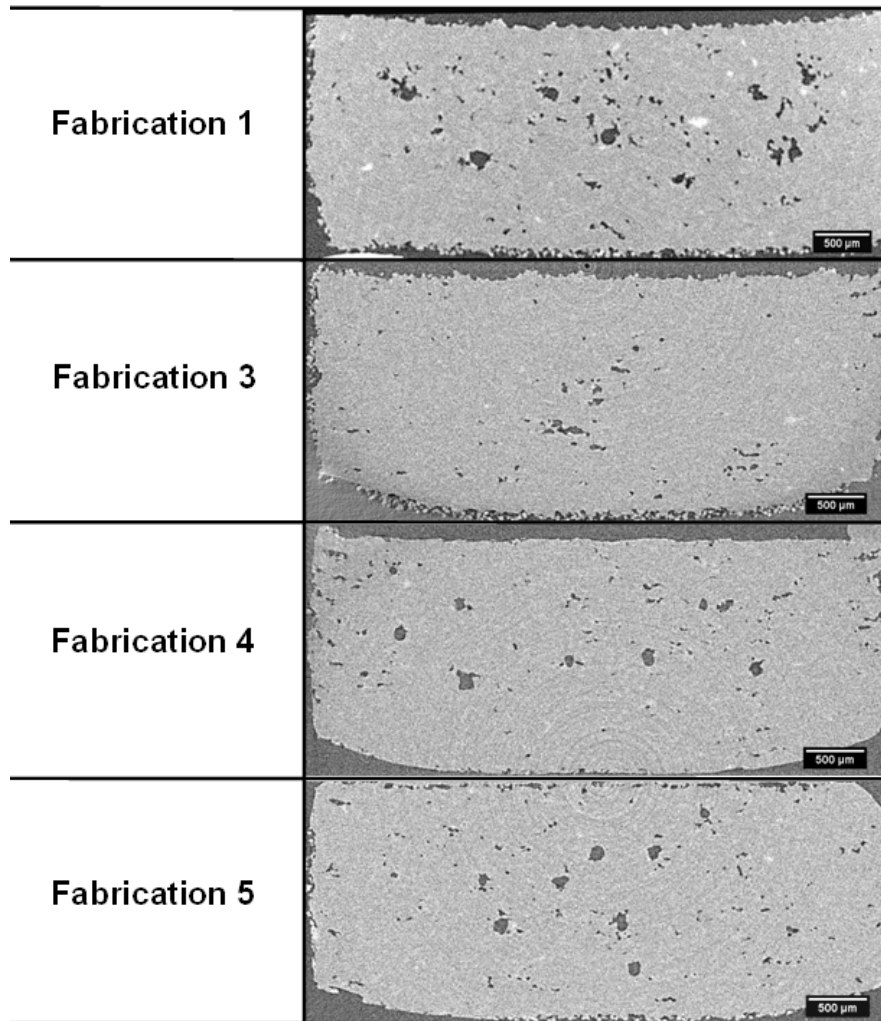


Figure A.81: Coupes tomographiques des échantillons frittés en PA 2200 lors des différentes fabrications pour une densité d'énergie de 3.40 J/cm^2

Afin de caractériser plus en détail la microstructure des ces échantillons, la distribution en nombre et en volume de la taille des pores a été effectuée, ces distributions sont présentées sur la Figure A.82. Peu de différences sont constatées entre les échantillons. Cela dit, au regard de la distribution en volume, la taille des pores diminue légèrement entre les fabrications 1 et 3 et les fabrications 4 et 5. De plus, la distribution en nombre fait apparaître que la fabrication 3 contient plus de pores de petite taille. Là encore ces distributions sont très proches de celles obtenues pour les échantillons frittés avec la poudre Duraform PA avec une E_p élevée ; la différence entre la distribution en nombre et en volume révèle que la majorité de la porosité est due à un faible nombre de pores de grande taille.

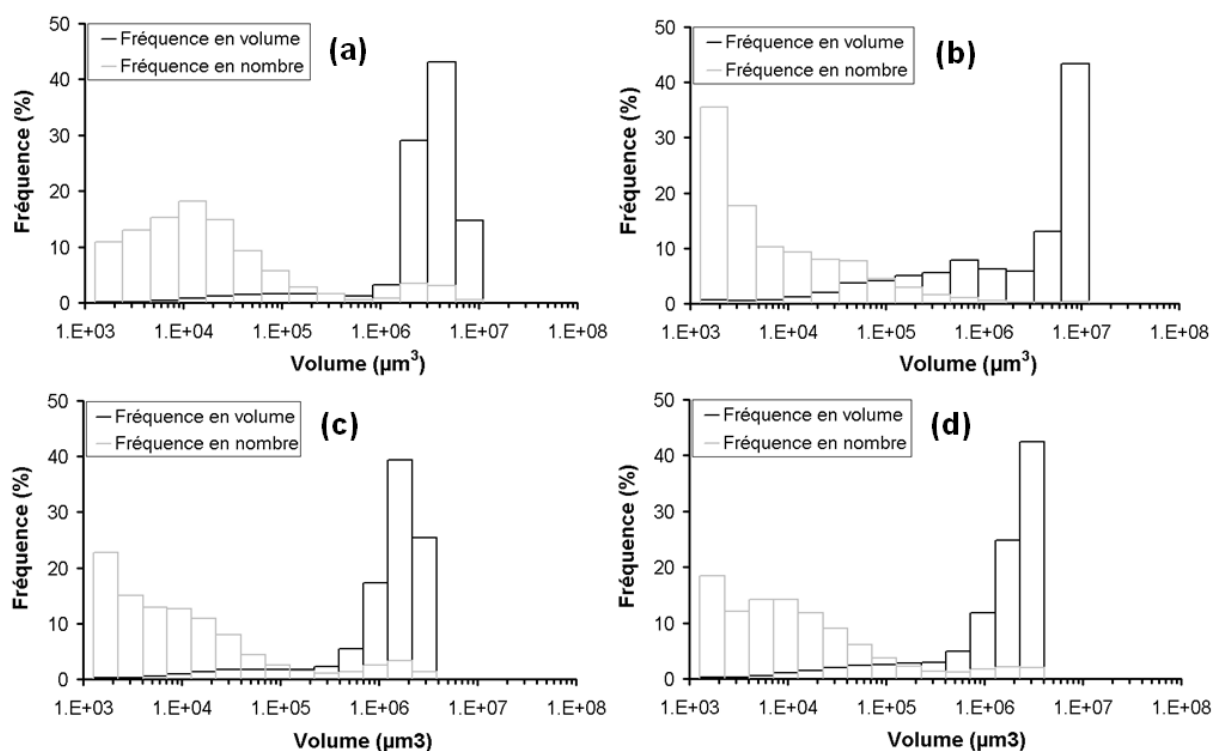


Figure A.82: Distribution de la taille des pores en nombre et en volume pour les échantillons frittés à 3.40 J/cm^2 issus de la fabrication 1 (a), 3 (b), 4 (c) et 5 (d)

Le Tableau A.13 donne les valeurs de la porosité et du nombre de pores par unité de volume pour les échantillons frittés à 3.40 J/cm^2 pour les quatre fabrications étudiées. Les valeurs de porosité sont cohérentes avec celles de la porosité fermée obtenue par poussée d'Archimède en ce qui concerne les différences entre les fabrications. En effet, l'échantillon issu de la fabrication 3 présente moins de porosité que les autres, et celui issu de la fabrication 1 est le moins dense.

	Fabrication 1	Fabrication 3	Fabrication 4	Fabrication 5
Porosité (%)	3.23	1.45	2.41	1.94
Nombre de pores/ mm^3	111	150	177	140

Tableau A.13: Evolution de la porosité mesurée par tomographie aux rayons X pour les échantillons issus des différentes fabrications et pour 3.40 J/cm^2

L'étude de la porosité par mesure de densité et par tomographie aux rayons X montre que le taux de porosité et sa morphologie évoluent peu au fil des réutilisations. Seul l'échantillon issu de la fabrication 3 montre un comportement légèrement différent avec une porosité plus faible.

VI.2.3. Evolution de la fraction recristallisée ainsi que du taux de cristallinité

Afin de mesurer la quantité de grains natifs dans les différents échantillons, la méthode employée est identique à celle décrite au paragraphe A.5.1.3. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure A.83. Dans un premier temps on constate que la fraction recristallisée est plus faible pour les échantillons obtenus lors de la fabrication 2. Ce résultat confirme que l'énergie fournie par le laser lors de cette fabrication était plus faible. Pour les autres fabrications aucune différence significative n'a été observée. Ce résultat semble logique au vu de ceux obtenus lors de l'analyse des propriétés thermiques des poudres avant chaque fabrication. En effet l'enthalpie de fusion de ces poudres semble rester stable au fil des réutilisations, par conséquent la quantité de poudre fondue pour une densité d'énergie donnée reste stable.

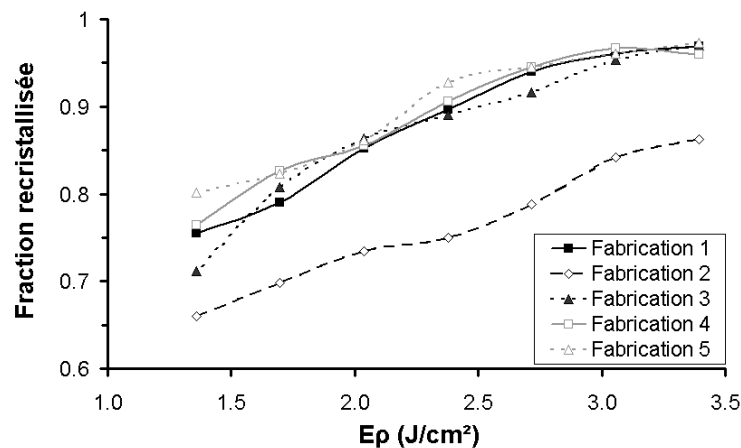


Figure A.83: Evolution de la fraction recristallisée pour les différentes fabrications

Le taux de cristallinité des échantillons frittés a également été analysé par DSC. Afin de s'affranchir au maximum de l'impact de la fraction native dans les échantillons et donc de mesurer le taux de cristallinité du polymère fondu puis recristallisé, les mesures de DSC ont été effectuées sur les échantillons frittés à la densité d'énergie maximale (3.40 J/cm²). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure A.84. Il apparaît que les échantillons issus de la fabrication 3 possèdent un taux de cristallinité plus important. Ce résultat n'est pas concordant avec les résultats obtenus lors du paragraphe A.6.2.1 pour la poudre utilisée lors de cette fabrication. En effet, au fil des réutilisations la poudre de polyamide 12 voit sa masse molaire augmenter ce qui devrait avoir pour conséquence une diminution du taux de cristallinité des pièces. On peut donc penser qu'un temps de maintien à une température élevée pourrait être responsable de cette augmentation du taux de cristallinité, par exemple une durée de refroidissement en machine plus longue après la fabrication. En effet Zarringhalam [Zarringhalam 2007] a montré dans son travail de thèse que la vitesse de refroidissement après la fabrication des échantillons avait une influence sur leur taux de cristallinité.

En revanche, pour les fabrications 4 et 5 les résultats semblent logiques, leur taux de cristallinité est plus faible ce qui est conforme aux résultats obtenus pour les poudres natives dans le paragraphe A.6.2.1.

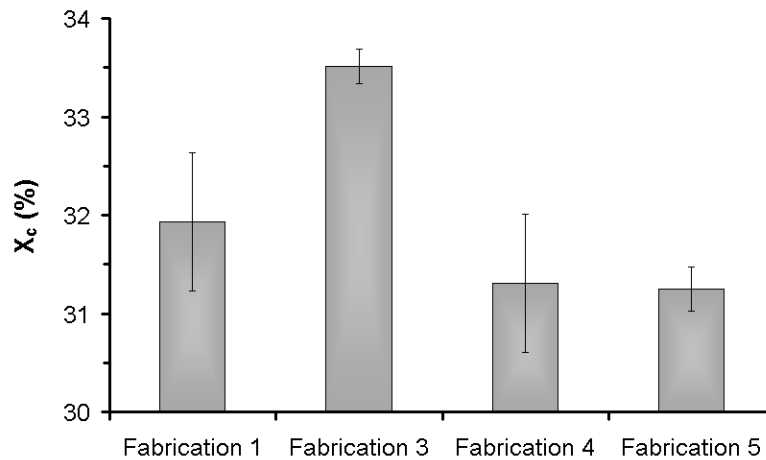


Figure A.84: Taux de cristallinité pour les échantillons frittés à 3.40 J/cm²

VI.2.4. Evolution de la masse molaire viscosimétrique des pièces frittées

Une mesure d'IV a été effectuée sur des échantillons prélevés dans des pièces issues des différentes fabrications afin de vérifier si une dégradation du polymère avait lieu au bout d'un certain nombre de réutilisations. La Figure A.85 présente les valeurs obtenues.

On constate d'abord une diminution de l'IV lorsque l'énergie fournie à la poudre augmente.

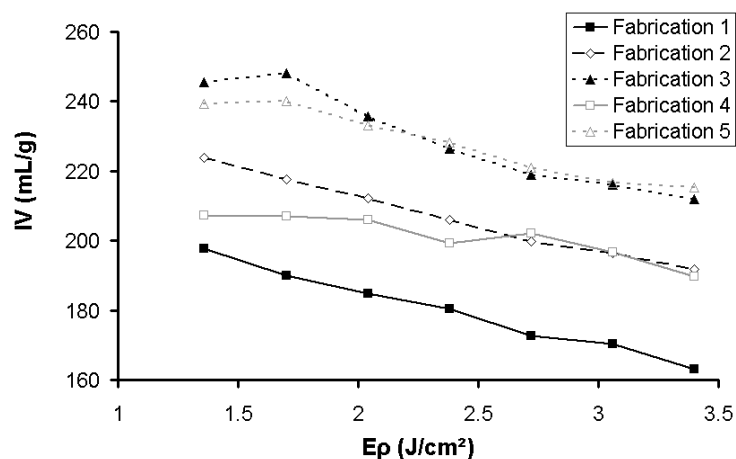


Figure A.85: Mesure de l'IV des pièces frittées pour les différentes fabrications

Ce phénomène peut être dû à une dégradation thermique occasionnée par le laser, celle-ci étant d'autant plus importante que la puissance du laser est élevée. Cependant, nos résultats antérieurs montrent que cette hypothèse est à écarter. En effet, la mesure d'IV sur les pièces fabriquées avec les poudres Innov PA et Duraform PA étudiées au paragraphe précédent ne confirme pas cette hypothèse. Cette série de mesures, présentée sur la Figure A.86 (a) à

laquelle ont été ajoutées les valeurs obtenues à la fabrication 1 en PA 2200, a montré que l'IV pour les pièces en Innov PA augmentait légèrement avec l'énergie fournie. Pour la poudre Duraform PA la variation est identique à celle concernant le PA 2200. Le second ensemble de résultats concerne l'évolution de l'IV de pièces fabriquées à partir de la poudre Duraform PA sur toute la hauteur du bac de fabrication. Pour cette fabrication les paramètres du laser sont restés inchangés. Cette étude dont les résultats sont présentés sur la Figure A.86 (b), a révélé que l'IV des pièces dépendait de leur position dans le bac de frittage. En effet on constate que l'IV augmente avec la hauteur dans un premier temps avant de passer par un maximum et de diminuer lorsque la position de l'échantillon est contenue dans le tiers supérieur du bac de fabrication.

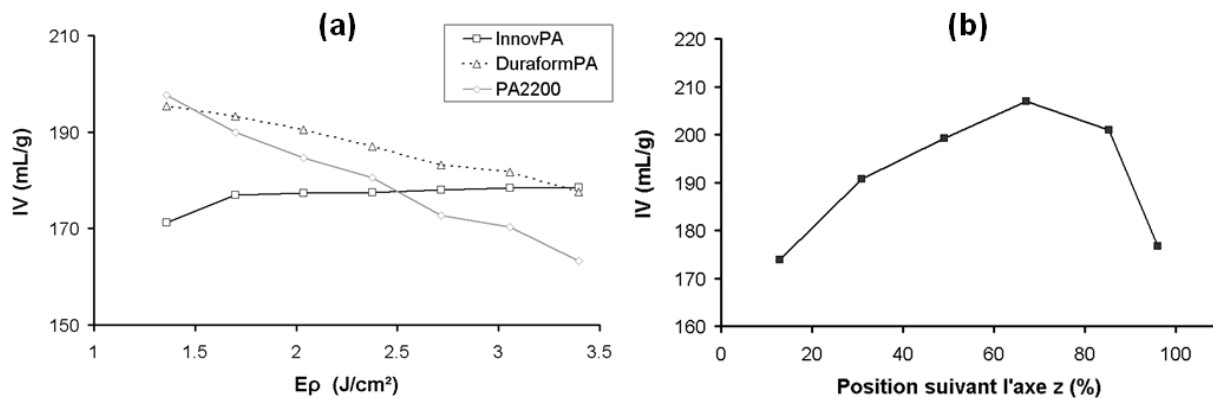


Figure A.86: Evolution de l'IV pour les trois poudres (a), évolution de l'IV en fonction de la position selon l'axe z dans le bac de fabrication pour la poudre Duraform PA (b)

Ces résultats montrent qu'en réalité, dans la gamme de densité d'énergies étudiées, le laser n'engendre pas de dégradation du polymère. La variation d'IV constatée est due à la position des pièces dans le bac de fabrication. En effet, les pièces situées à proximité du centre du bac de fabrication vont, lors du refroidissement, rester plus longtemps à haute température, permettant à la post condensation d'avoir lieu. La Figure A.87 présente le positionnement des pièces frittées par rapport à l'axe z dans le bac de fabrication. Il apparaît que la pièce la plus proche du centre du bac est la dernière pièce à avoir été frittée, la quantité de poudre utilisée permettant le recouvrement des pièces sur une épaisseur importante. Or, cette dernière couche de pièces correspond à la densité d'énergie la plus faible pour cette série d'échantillons. On a par conséquent un effet « perturbateur » du temps de séjour à température élevée qui se superpose à celui de la densité d'énergie et qui conduit à la diminution de l'IV des pièces lorsque E_p augmente.

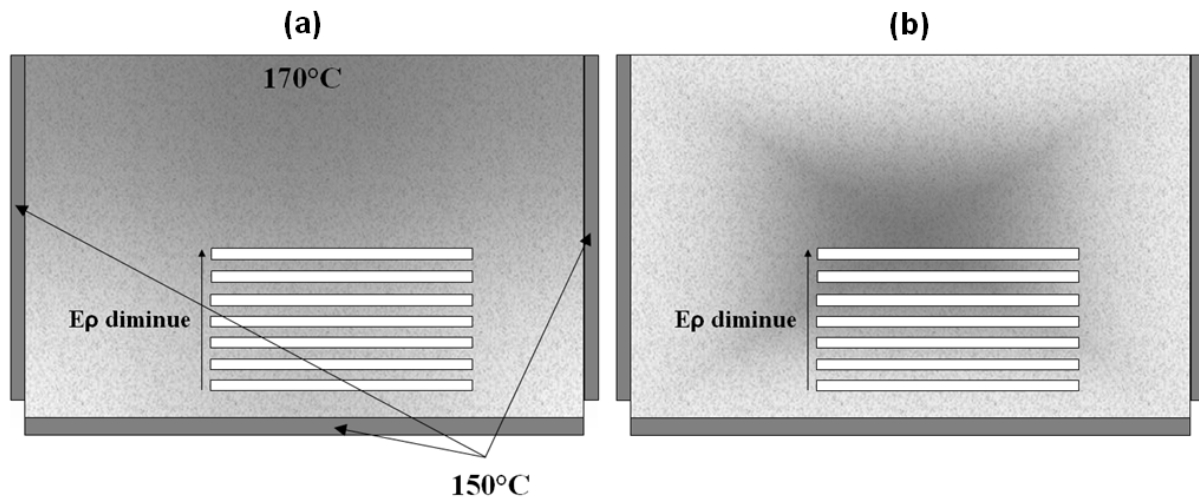


Figure A.87: Profil thermique du bac de frittage au cours d'une fabrication (a) et pendant le refroidissement (b)

La mesure de l'indice de viscosité des pièces a donc permis de démontrer indirectement que le vieillissement des grains de poudre contenus dans le bac de fabrication n'est pas le même suivant leur position dans le bac. Ainsi, au fur et à mesure des réutilisations, la masse molaire des grains qui constituent la poudre augmente, mais à cela s'ajoute une augmentation de l'indice de polymolécularité de la poudre dans son ensemble. Cette évolution de la masse molaire ainsi que l'effet de recuit subi par la poudre va également provoquer un élargissement des propriétés thermiques globales de la poudre. Ceci est d'autant plus vrai que l'overflow (c'est-à-dire le surplus de poudre à l'étalement qui est passé directement du bac d'alimentation vers un bac de stockage et qui n'a donc presque pas subi de vieillissement) est lui aussi réutilisé et donc mélangé à la poudre qui a séjourné dans le bac de fabrication.

VI.2.5. Evolution des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des échantillons frittés ont été caractérisées de la même manière que dans la partie précédente (cf. paragraphe A.4.2.5.), hormis pour le conditionnement des éprouvettes de traction qui ont été stockées cette fois à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dans une atmosphère à $50\% \pm 10\%$ d'humidité.

La Figure A.88 présente les courbes des essais de traction réalisés pour une densité d'énergie de 3.40 J/cm^2 et pour les fabrications 1, 3, 4 et 5. Il apparaît que l'élongation à rupture augmente au fil des réutilisations contrairement à la résistance à la traction qui diminue.

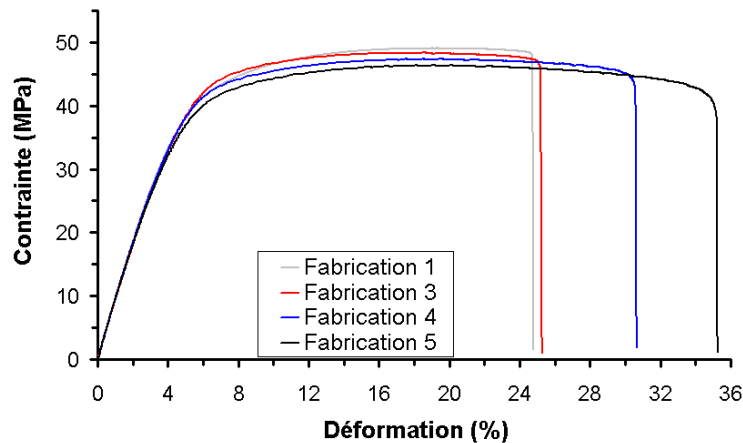


Figure A.88: Courbes issues des essais de traction pour les différentes fabrications et pour une E_p de 3.40 J/cm^2

Afin de vérifier si la tendance observée pour les échantillons frittés à 3.40 J/cm^2 est la même pour ceux aux autres E_p nous avons représenté sur la Figure A.89 l'évolution de l'élongation à rupture en fonction de la porosité totale pour les différentes fabrications. En effet, nous avons vu précédemment que la porosité était corrélée à E_p et offrait un moyen d'interprétation assez clair de E_p sur la microstructure. Il apparaît nettement que l'élongation à rupture s'accroît au fil des réutilisations, ceci est d'autant plus marqué pour les faibles taux de porosité. Lorsque l'échantillon est « bien » fritté, l'augmentation de la masse molaire issue de la post-condensation favorise la ductilité de l'éprouvette. Pour les éprouvettes poreuses, cet effet est bien entendu masqué par le rôle de défauts que jouent les porosités.

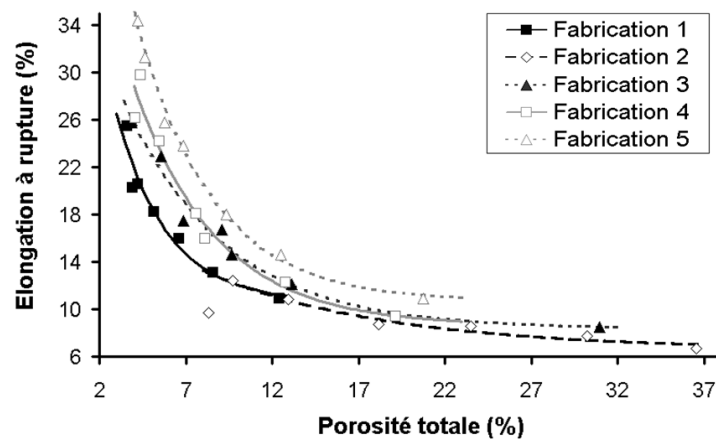


Figure A.89: Evolution de l'élongation à rupture en fonction du taux de porosité (les courbes ne sont qu'un guide pour les yeux)

La Figure A.90 présente l'évolution des modules de flexion pour les différentes fabrications. On observe une diminution du module au fil des réutilisations. De plus, de la même manière que pour les poudres Innov PA et Duraform PA étudiées dans la partie A.5 le module se stabilise rapidement, ici pour une valeur d'environ 2 J/cm^2 . Il apparaît donc que la réutilisation de la poudre PA 2200 conduit à améliorer la ductilité des échantillons frittés ainsi qu'à diminuer le module. Or, on sait que l'augmentation de la masse molaire au fil des

réutilisations s'accompagne d'une diminution du taux de cristallinité des éprouvettes. Ce taux de cristallinité a clairement un impact sur la rigidité et la ductilité des pièces. De plus, la masse molaire peut également jouer un rôle sur les propriétés de pièces. En effet, la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », comme les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final. Plus la masse molaire moyenne est élevée plus la résistance à la traction augmente [Kausch 1987]. L'influence de la masse molaire sur la contrainte maximale atteinte lors des essais de traction n'a pu être mise en évidence pour tous les échantillons, cela dit il se peut également que la masse molaire ait une influence sur la ductilité, cette influence a déjà été démontrée pour d'autres polymères [Cai 2010, Zuiderduin 2003].

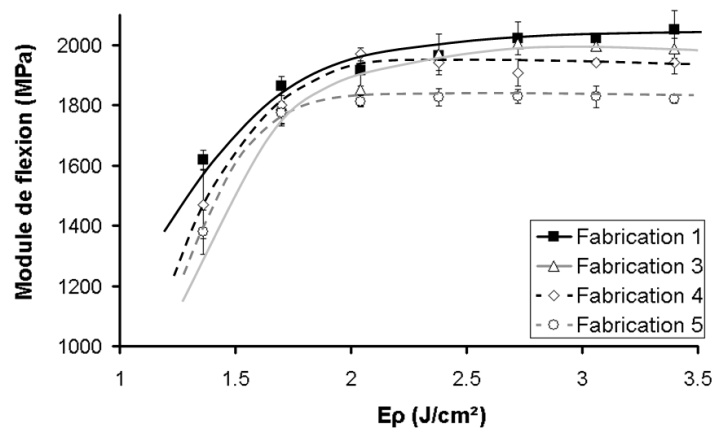


Figure A.90: Evolution du module de flexion pour les différentes fabrications en fonction de la densité d'énergie (les lignes sont des guides pour les yeux)

VI.2.6. Evolution des propriétés dimensionnelles

Jusqu'à présent la précision dimensionnelle n'a pas été caractérisée, ce sujet n'étant pas la préoccupation de ce travail de thèse mais plutôt de l'autre thèse menée dans le cadre du projet Calypso. Cela dit, il semble intéressant d'étudier l'influence de la densité d'énergie ainsi que de la viscosité à l'état fondu²⁹ sur la dimension des pièces frittées. La Figure A.91 présente donc l'évolution de la largeur et de l'épaisseur des éprouvettes de flexion en fonction de la densité d'énergie appliquée à la poudre. Les éprouvettes de la fabrication 2 ne sont pas présentées, l'énergie fournie à la poudre lors de cette fabrication ayant été plus faible que pour les autres fabrications (cf. paragraphe A.6.2.2.).

Tout d'abord, comme le montre la Figure A.91, il apparaît que la majorité des pièces possèdent des dimensions supérieures à celles correspondant au fichier de départ de 4 mm*10 mm. Nous savons qu'avant chaque fabrication un facteur d'échelle doit être rentré dans le programme pilotant la machine de frittage. Ce facteur d'échelle est déterminé en faisant le rapport entre les dimensions d'une pièce type préalablement frittée et les cotes théoriques de

²⁹ La viscosité à l'état fondu reflète, comme l'IV, les variations de la masse molaire.

celle-ci. Le facteur d'échelle employé ici n'a pas été calculé lors d'une fabrication préalable avec la poudre utilisée, ce qui explique les écarts entre les cotes nominales et celles des pièces réelles. Par conséquent, par la suite nous nous attacherons à commenter l'évolution des dimensions des pièces et non leurs valeurs en elles-mêmes.

La Figure A.91 montre clairement qu' E_p a une influence sur la dimension des pièces. Plus l'énergie fournie est élevée, plus les cotes des pièces s'élargissent. Ce phénomène semble logique et a déjà été observé par Caulfield et al [Caulfield 2007] : une énergie élevée va provoquer la fusion d'une plus grande fraction du polymère, celui-ci en s'écoulant va avoir tendance à accroître la dimension des pièces. De plus, une énergie plus élevée va induire une température plus importante au moment de l'exposition au rayon laser et donc provoquer la fusion des grains voisins (non exposés au rayonnement) par conduction dans un volume plus important. Ce phénomène d'élargissement des cotes est moins marqué pour l'épaisseur des pièces (une bonne partie des échantillons ont une épaisseur inférieure à la cote nominale de 4 mm). Cela est dû au fait que contrairement à la largeur, la variation d'épaisseur des pièces n'est due qu'à la première et la dernière couche de poudre. En effet, le retrait dû à la transformation d'un lit de poudre peu dense en un lit de polymère fondu beaucoup plus dense est compensé par l'étalement successif des couches de poudres. Pour la dernière couche de poudre cette compensation n'a pas lieu, l'épaisseur des pièces se trouve donc diminuer d'une valeur égale à la différence d'épaisseur entre une couche de poudre (d'environ 100 μm) et la couche de polymère fondu obtenu après le passage du rayon laser. A contrario, l'épaisseur de la première couche de polymère va dépendre de la quantité d'énergie fournie. Une épaisseur théorique de 100 μm ne peut être obtenue que pour une valeur donnée de E_p . Ainsi plus E_p est élevée plus l'épaisseur de cette première couche de polymère fondu sera importante et donc plus l'épaisseur de la pièce frittée sera grande. Pour les faibles E_p l'épaisseur de la première couche peut donc se retrouver inférieure à 100 μm , à cela s'ajoute le déficit d'épaisseur dû à la fusion de la dernière couche ainsi que le retrait global de la pièce lors de la cristallisation, ce qui conduit à une épaisseur de pièce inférieure à la cote nominale.

En parallèle de cette évolution, il semble qu'au fil des réutilisations la largeur et l'épaisseur diminuent. L'écoulement du polymère limité par sa viscosité à l'état fondu qui augmente au cours des réutilisations, semble donc bien avoir un impact sur les propriétés dimensionnelles des pièces.

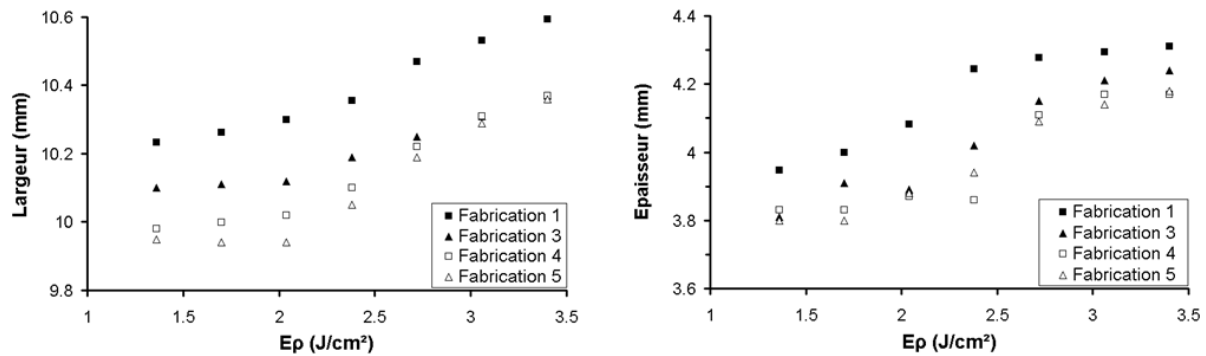


Figure A.91: Evolution de la largeur et de l'épaisseur des éprouvettes de flexion au fil des réutilisations et en fonction de E_p

Afin de compléter l'analyse des paramètres pouvant affecter les propriétés dimensionnelles, l'influence de la fraction recristallisée sur la section des éprouvettes a été étudiée. Les résultats sont présentés sur la Figure A.92. Tout d'abord on remarque que plus la fraction recristallisée augmente plus la section augmente. Ce phénomène s'explique de la même manière que précédemment, une plus grande quantité de polymère fondu va, par l'intermédiaire de l'écoulement de celui-ci, accroître les dimensions des pièces. D'autre part, la tendance évoquée précédemment se confirme ; une augmentation de la viscosité (au cours des réutilisations) semble induire une diminution des cotes des pièces frittées. Outre l'effet de la masse molaire, et donc de la viscosité, déjà évoqué, une autre explication à ce phénomène peut également être avancée. Nous avons vu qu'au cours d'une fabrication la poudre subissait un recuit, ce recuit peut conduire à une augmentation de la température et de l'enthalpie de fusion (cf. Figure A.75). Ainsi, au fil des réutilisations le phénomène de conduction risque de provoquer la fusion d'une quantité de moins en moins importante de grains voisins à la zone exposée au rayon laser.

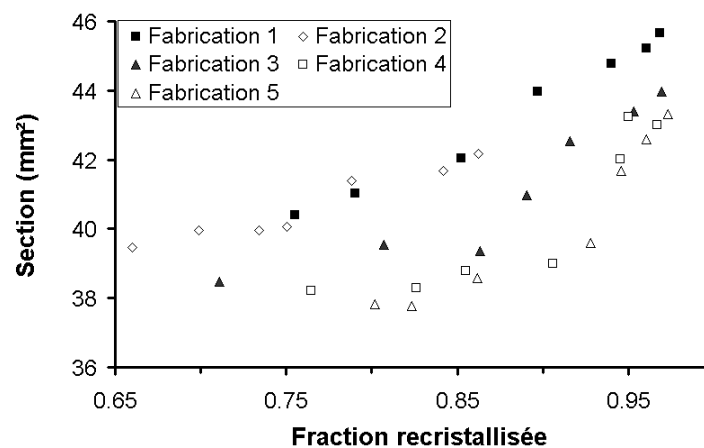


Figure A.92: Evolution de la section des éprouvettes de flexion en fonction de la fraction recristallisée pour les différentes fabrications

VI.3. conclusion

Cette partie de notre étude a permis de démontrer que la réutilisation des poudres conduisait à une évolution des propriétés physico-chimiques du polyamide 12 :

- La post-condensation subie par la poudre lors du procédé engendre une augmentation de la masse molaire, celle-ci ayant par la suite un impact sur la cristallisation du polymère fondu. Par conséquent une diminution du taux de cristallinité du polymère recristallisé est observée lors de l'utilisation d'une poudre recyclée.

- L'impact de la température sur la réaction de post-condensation a été mis en évidence. Ainsi, l'historique thermique étant différent pour la poudre suivant sa position dans le bac de fabrication, une évolution de la masse molaire moyenne des poudres est observée, et on peut s'attendre à un élargissement de la distribution des masses molaires en raison du brassage de la poudre à chaque réutilisation.

- Le maintien à haute température de la poudre tout au long d'une fabrication produit un effet de recuit qui conduit à une augmentation de la température de fusion et de l'enthalpie de fusion. Par conséquent, le recyclage d'une poudre peut avoir un effet bénéfique sur la processabilité de celle-ci notamment en élargissant sa fenêtre de frittage.

- Le maintien à haute température peut également provoquer la dégradation du polymère. En effet, une diminution de la masse molaire a été constatée lors de la quatrième réutilisation de la poudre au cours de notre étude.

Ainsi, il semble que l'utilisation d'un polyamide 12 avec une masse molaire la plus élevée possible soit à préconiser. En effet, une haute masse molaire va permettre d'élargir la fenêtre de frittage en diminuant la température de cristallisation. De plus, elle permet également de diminuer le taux de cristallinité des pièces frittées et donc d'améliorer leur ductilité, propriété qui pour le moment fait le plus défaut aux pièces frittées en comparaison de celles obtenues par injection. Cela-dit, dans la gamme des masses molaires que nous avons rencontrées, cette élévation n'a pas pénalisé la coalescence et la consolidation des pièces, mais peut être cela se produirait-il pour d'autres polymères.

Ces résultats nous permettent également d'avancer une explication concernant l'apparition de la texture peau d'orange au bout d'un certain nombre de recyclages des poudres de polyamide 12. En effet, nous avons vu que le recyclage de la poudre provoque une augmentation de la masse molaire du polymère, et l'hétérogénéité des températures et des histoires thermiques au sein du lit de poudre conduit probablement à un étalement de la distribution de la masse molaire au sein de la poudre. A cela s'ajoute le fait que les utilisateurs, suivant les préconisations des fabricants de machines, mélangent de la poudre neuve avec de la poudre usagée provenant du bac de fabrication et de la poudre issue du surplus (appelé « overflow ») récolté lors de chaque étalement de couche, et ce généralement dans une proportion correspondant à un tiers pour chaque poudre. Ainsi, une grande disparité de masse molaire, de taux de cristallinité et de température de fusion se crée au fil des réutilisations selon la position de la poudre dans le bac de fabrication. Par conséquent, les grains de poudre d'une même couche pourront avoir un comportement différent lors de la fusion dans un premier

temps puis lors de la cristallisation au cours du procédé. Il est probable que ce soient ces différents comportements, notamment au moment de recristallisation, qui provoquent cet effet de peau d'orange à la surface des pièces. De plus, les utilisateurs de machines rapportent que cet effet de peau d'orange intervient après un nombre beaucoup plus important de réutilisations pour la poudre Innov PA. Cette poudre ne post-condensant pas, cette observation corrobore notre hypothèse.

Enfin, ces essais ont permis de mettre en avant un manque de fiabilité du procédé de frittage laser, deux des cinq fabrications effectuées ayant subi une défaillance³⁰. La difficulté d'obtenir des pièces identiques en termes de propriétés mécaniques et dimensionnelles a également été démontrée. En effet, la modification des propriétés physico-chimiques des poudres lors de leur utilisation conduit à une modification des propriétés des pièces frittées. Par conséquent, la réutilisation des poudres pose un problème quant à la reproductibilité des propriétés des pièces. Pour réutiliser leur poudres les fabricants recommandent de mélanger les poudres usagées avec de la poudre neuve et de la poudre issue de l'« overflow ». Ce protocole permet certes d'uniformiser les propriétés globales des poudres avant chaque fabrication mais, si les propriétés de la poudre neuve restent identiques, les propriétés de l'overflow et de la poudre usagée évoluent après chaque fabrication et cela aura nécessairement un impact sur les propriétés des pièces. Par conséquent, pour obtenir des pièces dont les propriétés seront reproductibles à l'infini les utilisateurs de machine devraient en toute rigueur caractériser leur poudre de manière approfondie avant chaque fabrication, et contrôler la qualité des pièces obtenues tant sur le plan des propriétés physico-chimiques que mécaniques.

³⁰ Le nettoyage de la lentille au cours de la fabrication 2 s'est avéré insuffisant et une diminution de l'IV a été constatée au cours de la fabrication 4.

VII. Conclusion de la partie A

Dans un premier temps l'étude bibliographique a permis de mettre en avant les différents paramètres influant sur les propriétés finales des pièces frittées. Ainsi, il est apparu que les paramètres relatifs au procédé, tels que les températures de préchauffage, la puissance du laser ou l'épaisseur des couches, ont une grande influence sur les propriétés finales des pièces. De plus, l'influence des propriétés des poudres a également été mise en évidence au cours de différentes études.

Au regard des conclusions de l'étude bibliographique, l'étude de l'influence des paramètres du procédé et des caractéristiques des poudres sur les propriétés finales des pièces frittées a été entreprise.

Ainsi, une caractérisation des poudres employées lors de cette thèse a été effectuée. Cette caractérisation a révélé que parmi les trois poudres sélectionnées, deux étaient très similaires. En effet, l'étude granulométrique ainsi que l'analyse de forme des particules ont mis en évidence une distribution étroite avec des particules relativement sphériques pour la poudre Innov PA alors que les poudres Duraform PA et PA 2200 ont une distribution plus large et un caractère bimodal, celui-ci étant plus marqué pour la poudre Duraform PA. L'analyse EDX sur les particules de poudres a révélé la présence de silice pour les trois poudres ainsi que la présence de TiO_2 pour la poudre PA 2200, celui-ci servant d'agent blanchissant.

Ces différences de granulométrie ont un impact sur les propriétés en écoulement et sur la densité apparente des poudres. Ces caractéristiques se sont avérées meilleures pour la poudre Innov PA. Cela dit, la coulabilité a été mesurée à température ambiante et par l'intermédiaire d'un temps d'écoulement à travers un entonnoir. Cette technique s'est montrée efficace pour discriminer les poudres entre elles mais reste peu représentative de la phase d'étalement à chaud intervenant lors du procédé.

Les analyses de CES et DSC ont également mis en évidence les similarités entre les poudres Duraform PA et PA 2200. Leurs masses molaires initiales sont presque identiques, et inférieures à celles de la poudre Innov PA. De plus, la différence entre les températures de fusion et de cristallisation mesurée par DSC est plus faible pour cette dernière poudre par rapport au deux autres.

Enfin, aucune étude rhéologique à l'état fondu n'a pu être mise en œuvre pour les poudres Duraform PA et PA 2200, car celles-ci post-condensent et voient donc leurs propriétés viscoélastiques évoluer avec le temps ce qui empêche la mesure de la viscosité de la poudre « neuve ». Cependant, une étude de ce type a été entreprise pour la poudre Innov PA et sera présentée dans la partie B.

Afin d'étudier l'influence des paramètres du procédé et des caractéristiques des poudres sur les propriétés finales des pièces frittées, des éprouvettes de traction et de flexion ont été fabriquées en faisant varier les conditions de frittage au travers des paramètres relatifs au laser et à la température de préchauffage du bac de fabrication.

Dans un premier temps, ces éprouvettes ont été fabriquées avec les poudres Innov PA et Duraform PA en faisant varier la puissance du laser. L'analyse de la porosité, de la distribution de celle-ci dans les pièces et de la morphologie des pores a permis de montrer que la densité des pièces augmente lorsque la densité d'énergie fournie aux poudres augmente. De plus, la concentration de la porosité à l'interface des couches étalées lors du procédé a pu être mise en évidence. L'utilisation de deux poudres différentes a permis de démontrer l'importance de leurs propriétés à l'état solide sur la formation de la porosité ainsi que sur la morphologie des pores. Ainsi, l'influence de leurs propriétés thermiques sur la cristallinité des pièces a été démontrée.

Dans un second temps, des éprouvettes ont été frittées avec de la poudre Innov PA dans les mêmes conditions que précédemment mais avec une température du bac de fabrication plus élevée. Ainsi, l'influence du temps de maintien à l'état fondu du polymère au cours d'une fabrication a pu être étudiée. L'étude de la microstructure a révélé qu'à partir d'une certaine quantité d'énergie fournie par le laser la porosité pouvait être presque totalement éliminée. Cela-dit, il s'est avéré que la quasi disparition de la porosité n'avait pas d'impact significatif sur les propriétés mécaniques, et notamment l'élongation à rupture, comme on aurait pu l'imaginer. Ce phénomène a pu être expliqué en partie par un taux de cristallinité plus élevé.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de vieillissement subis par la poudre au cours d'une fabrication et d'étudier leur impact sur les propriétés des pièces finales, une étude de vieillissement artificiel à haute température a été entreprise pour la poudre PA 2200. Cette étude a permis de mettre en évidence une évolution des propriétés thermiques de la poudre avec la durée d'exposition à haute température. En effet, une augmentation de la température de fusion et une diminution de la température de cristallisation ont été constatées avec l'accroissement de la durée de vieillissement. L'évolution du point de fusion est due à la perfection cristalline et la diminution de la température de cristallisation est la conséquence d'une augmentation de la masse molaire, révélée par des mesures d'indice de viscosité. Afin de quantifier l'impact de ce vieillissement sur les propriétés des pièces frittées, plusieurs fabrications ont été réalisées en réutilisant la poudre récupérée lors d'une fabrication pour la fabrication suivante. Aucune évolution significative n'a été observée quant à la porosité et la morphologie des pores au fil des réutilisations. En revanche, une nette amélioration de l'élongation à rupture a été constatée. Cette amélioration est due à une diminution du taux de cristallinité dans les pièces, conséquence de l'augmentation de la masse molaire due à la post-condensation du polyamide. Enfin, une étude succincte sur les propriétés dimensionnelles des pièces frittées a permis de mettre en avant l'influence à la fois de l'énergie fournie à la poudre par le laser et de la viscosité à l'état fondu sur la section des éprouvettes.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation et de fusion-coalescence intervenant au cours du procédé de frittage et leur lien avec les microstructures obtenues, la caractérisation et la modélisation de ces phénomènes sont présentés dans seconde partie de ce manuscrit.

PARTIE B : étude et compréhension des mécanismes intervenant lors du frittage

Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier.

Pierre-Gilles de Gennes

Partie B : étude et compréhension des mécanismes intervenant lors du frittage

I. Introduction de la partie B

Au cours de la partie A, l'influence des paramètres du procédé et des paramètres des poudres sur les propriétés des pièces a été caractérisé. Au cours de cette seconde partie, les phénomènes responsables de la consolidation des pièces au cours du procédé sont analysés. Deux objectifs principaux sont visés :

- Caractériser et modéliser la cristallisation du polymère au cours du procédé. En effet, le maintien à haute température tout au long de la fabrication va avoir pour effet de ralentir la cristallisation et donc de limiter la déformation des pièces due au retrait. Il est donc essentiel de caractériser la cinétique de cristallisation du polymère utilisé pour comprendre le phénomène de cristallisation au cours du procédé. Pour cela, les principales théories relatives à la cristallisation des polymères ainsi que les principaux modèles cinétiques existants sont examinés. Puis, sur la base des résultats expérimentaux, des modèles isotherme et non isotherme sont proposés afin de donner les gammes de températures et de temps caractéristiques de la cristallisation du polyamide 12.

- Caractériser les temps d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires et de coalescence des particules de poudre. En effet, l'obtention d'un matériau dense se fait en deux étapes successives au moment de l'exposition au laser. Dans un premier temps le polymère fond, permettant ainsi l'interdiffusion des macromolécules à travers l'interface entre les grains de poudre. En parallèle, sur une échelle de temps plus longue les grains de poudre coalescent pour finalement former un volume dense. Après un rappel sur les théories de la dynamique des chaînes macromoléculaires, le temps de relaxation terminal des chaînes est déterminé expérimentalement. Ce temps correspond au temps minimum requis pour qu'une chaîne perde totalement sa configuration initiale, et donc pour qu'elle puisse traverser l'interface entre les grains fondus. De plus, un modèle portant sur la coalescence des polymères est présenté. Ce modèle permet d'obtenir le temps nécessaire à la coalescence de deux particules de polymère fondu, il fait intervenir des caractéristiques telles que la viscosité du polymère, la tension de surface et la taille des particules principalement. Les temps obtenus par l'intermédiaire du modèle pour différentes températures sont ensuite comparés aux temps mesurés expérimentalement.

Ainsi, les résultats obtenus grâce à la modélisation de la cristallisation permettront dans un premier temps d'évaluer le temps de maintien à l'état fondu du polymère pendant le procédé. Ensuite, l'estimation des temps nécessaires à l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires aux interfaces et à la coalescence des particules de poudre permettra d'évaluer si ce temps de maintien à l'état fondu est suffisant pour permettre la consolidation des pièces frittées, et d'approfondir l'interprétation des microstructures et des propriétés obtenues dans nos pièces frittées.

II. Etude bibliographique

II.1. Cinétique de cristallisation du polyamide 12

II.1.1. Les différentes phases cristallines du polyamide 12

Lors de la cristallisation des polyamides, les chaînes macromoléculaires vont s'organiser en feuillets pour former des plans réticulaires. Ces feuillets sont reliés entre eux par des liaisons hydrogènes entre les groupements $-NH$ d'une chaîne et les groupements $-CO$ de sa voisine. Comme pour le polyamide 6, le polyamide 12 peut cristalliser sous deux formes différentes, la forme α ou la forme γ . Théoriquement, deux conformations peuvent exister dans les polyamides : la conformation parallèle (a sur la Figure B.1) qui correspond à la forme γ et la conformation anti-parallèle (b sur la Figure B.1) qui correspond à la forme α .

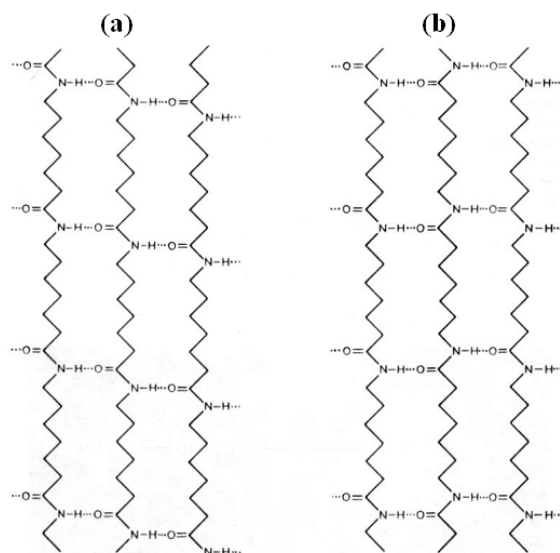


Figure B.1 : Conformations théoriques possibles des chaînes macromoléculaires du polyamide 6. Avec en (a) la conformation parallèle et en (b) la conformation antiparallèle

La forme γ est la forme la plus stable, elle correspond en fait à deux structures cristalline différentes : monoclinique et pseudo-hexagonale. Le Tableau B.1 donne les paramètres de mailles des différentes structures du polyamide 12 que l'on trouve dans la littérature.

Paramètres de maille						Système	Références
a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)		
4.7	31	4.7	90	120	90	Monoclinique	[Northolt 1972]
9.58	31.9	4.79	90	120	90	Monoclinique (Pseudo-hexagonal)	[Cojazzi 1973]
9.38	32.2	4.87	90	121.5	90	Monoclinique	[Inoue 1973]
4.79	32	4.79	90	120	90	Monoclinique	[Owens 1983]

Tableau B.1 : Les différents paramètres de maille pour la forme γ du polyamide 12, d'après la bibliographie

Pour un film obtenu sous presse, trempé à l'eau puis étiré jusqu'à 600% à une température proche de la fusion, Northolt et al [Northolt 1972] ont observé une structure monoclinique. A partir d'éprouvettes étirées puis recuites, Inoue et Hoshino [Inoue 1973] mettent en évidence la même structure, proche de celle du polyamide 6, et qui présente 4 unités constitutives (Figure B.2. (a)). La chaîne principale est en zigzag planaire sauf au niveau des groupements amides, où la présence de liaisons hydrogènes avec les chaînes parallèles voisines implique une torsion de la chaîne carbonée. Cette torsion provoque une diminution de la maille selon l'axe des chaînes (axe b). Dans la même optique, Cojazzi et al. [Cojazzi 1973] mettent en évidence une structure similaire pseudo-hexagonale (Figure B.2. (b)), et proposent une longueur de 2,80 Å pour les liaisons hydrogènes.

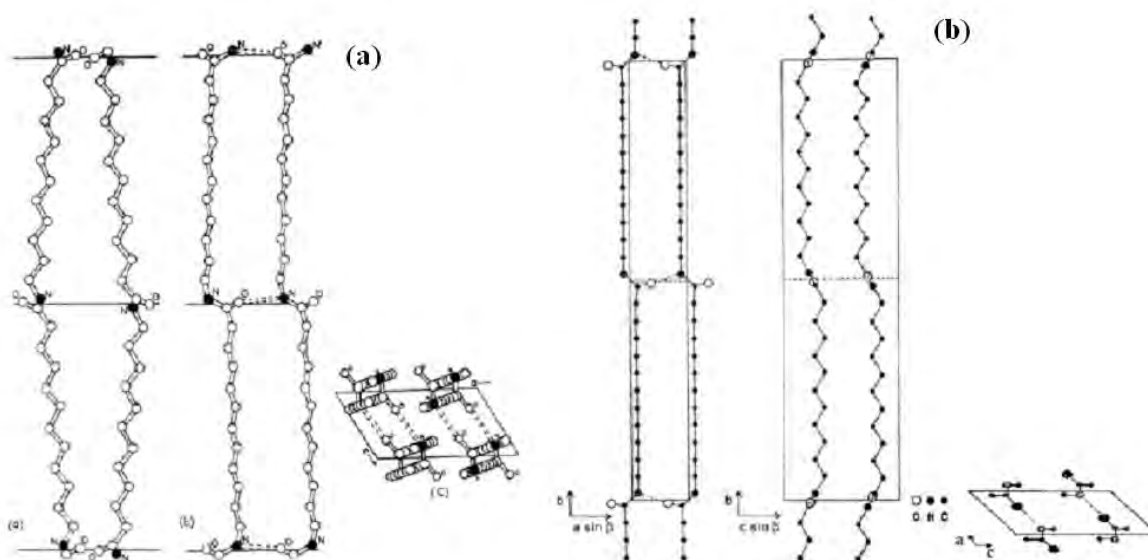


Figure B.2 : structure cristalline γ du polyamide 12 selon le modèle d'Inoue et al [Inoue 1973] (a), et selon le modèle de Cojazzi et al [Cojazzi 1973] (b)

La structure α du polyamide 12 peut s'obtenir par des traitements particuliers tels que la formation de film à partir d'une solution dans un mélange de phénol/éthanol ou par un

étirement à haute température. Il s'agit d'une structure monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 9.8 \text{ \AA}$, $b = 32 \text{ \AA}$ (dans la direction des chaînes), $c = 8.5 \text{ \AA}$. Angles : $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 65^\circ$. Ishikawa et al [Ishikawa 1980] ont montré que cette phase cristalline présentait un double pic de fusion lors d'une analyse DSC, le premier des deux pics apparaissant à une température inférieure au point de fusion de la forme γ . De plus ces auteurs ont également montré qu'un recuit permettait le passage de la forme α à la forme γ dans des proportions différentes suivant les conditions de température et de temps. Les résultats qu'ils ont obtenus sont présentés dans le Tableau B.2. Les conditions particulières d'obtention de la phase α ainsi que les changements de phases observés lors d'un recuit permettent de penser qu'au cours du procédé de frittage laser la phase cristalline présente sera essentiellement, voir exclusivement, la phase γ .

Température du recuit (°C)	Durée du recuit (Heure)				
	0.5	1	2	7	15
140	-	-	0	-	-
150	2	5	-	5	-
160	13	13	12	13	13
165	31	35	33	35	35
167	43	43	46	43	45
170	90	98	90	100	90

Tableau B.2 : Pourcentage de conversion de la phase α en phase γ suivant les conditions de recuit [Ishikawa 1980]

La masse volumique du polyamide 12 sous forme amorphe est de 0.990 g/cm^3 , et la densité de sa phase cristalline dépend de sa nature. Ainsi la densité de la forme α est de 1.085 g/cm^3 et celle de la forme γ est de 1.034 g/cm^3 . La température de fusion de la forme γ est généralement mesurée entre 172°C et 185°C avec dans la plupart des cas une valeur autour de 179°C , et l'enthalpie de fusion d'un polyamide 12 100% cristallin de forme γ vaut 209.3 J/g [Gogolewski 1980].

Ishikawa et al [Ishikawa 1980] ont montré que lorsque la forme γ présentait initialement un pic unique de fusion on observait l'apparition d'un second pic après un cycle de fusion/recristallisation de l'échantillon. La Figure B.3 montre l'apparition du double pic de fusion après une rampe en température à 10°C/min entre 110°C et 192°C puis entre 192°C et 117°C et enfin après une seconde montée en température. On observe que quelle que soit la forme cristalline d'origine du polyamide 12, lors de la deuxième montée en température deux pics apparaissent. Des analyses par rayons X, toujours effectuées par Ishikawa et al, sur des échantillons présentant ces deux pics ont révélé que la forme cristalline en présence était bien la forme γ .

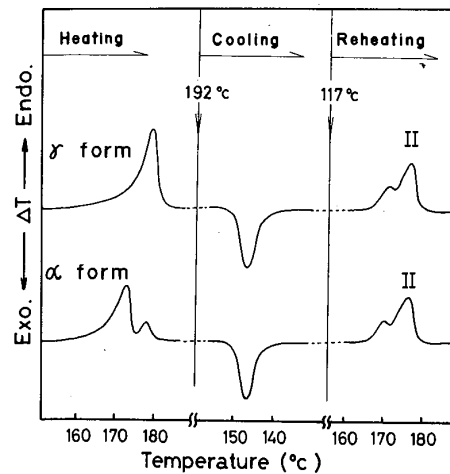


Figure B.3 : Evolution des pics de fusion en DSC des formes α et γ du polyamide 12 après un cycle de fusion-cristallisation-fusion [Ishikawa et al 1980]

Par la suite, l'effet de la vitesse de refroidissement sur l'apparition du second pic de fusion a été analysé par DSC. Ainsi, après fusion d'un échantillon de forme γ , différentes vitesses de refroidissement allant de $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ont été utilisées lors de la cristallisation, puis tous les échantillons ont subi une deuxième montée en température à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure B.4. On peut remarquer qu'aux deux plus faibles vitesses de cristallisation les deux pics sont confondus puis à partir de $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, lorsque la vitesse de cristallisation augmente, la température de fusion correspondant au plus petit pic diminue ainsi que sa taille. En revanche, la vitesse de recristallisation n'a pas d'influence sur le second pic de fusion. Les auteurs de l'étude ont donc conclu que le plus petit pic de fusion était dû à la fusion de cristallites dont la taille et la perfection cristalline dépendent de la vitesse de cristallisation. D'après ces mêmes auteurs le second pic serait dû à des cristallites formés par recristallisation lors de la montée en température, et donc indépendamment de la vitesse de refroidissement.

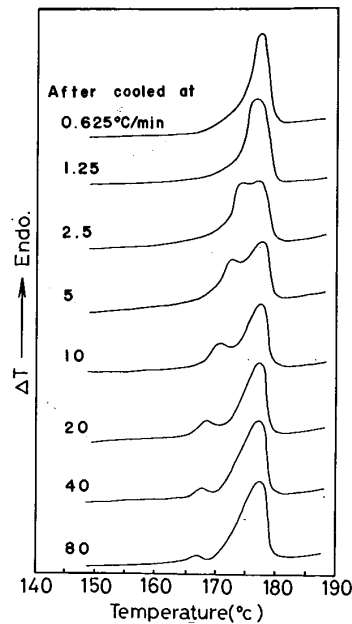


Figure B.4 : Thermogrammes de fusion d'un polyamide 12, obtenus à 10°C/min, après cristallisation préalable à différentes vitesses de refroidissement [Ishikawa et al 1980]

II.1.2. Généralité sur la cristallisation des polymères

Les polymères thermoplastiques peuvent être classés suivant deux grandes familles, les amorphes et les semi-cristallins (Figure B.5).

Les polymères amorphes se caractérisent par une configuration de leurs chaînes macromoléculaires enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques. On ne peut donc pas distinguer d'ordre à grande échelle. Ces polymères ne possèdent pas de température de fusion et sont caractérisés uniquement par une température de transition vitreuse T_g . La transition vitreuse est une transition du second ordre et n'implique donc pas d'absorption ou de dégagement de chaleur latente mais un changement de chaleur spécifique.

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. Les zones cristallines sont caractérisées par l'existence d'un ordre à grande échelle, les chaînes s'agencent en ordre régulier définissant une maille cristalline qui se répète périodiquement dans l'espace. Ces zones cristallines vont également être caractérisées par un point de fusion T_m , un volume spécifique plus faible et une rigidité plus grande que la phase amorphe. Les polymères semi-cristallins posséderont donc à la fois les caractéristiques des zones amorphes et celles des zones cristallines. Au cours du refroidissement la recristallisation peut se produire entre la température de fusion et la température de transition vitreuse. La fusion et la recristallisation sont des transitions du premier ordre et implique donc l'absorption ou le dégagement de chaleur latente ainsi qu'un changement de chaleur spécifique.

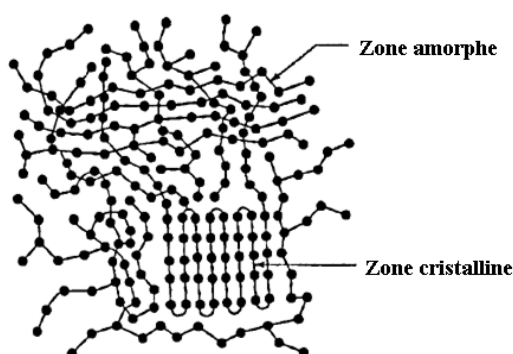


Figure B.5 : Organisation macromoléculaire de zones amorphe et cristalline dans un polymère

Les entités de base rencontrées lors de la cristallisation d'un polymère sont les lamelles cristallines qui sont des structures ordonnées à l'échelle nanométrique. Elles sont constituées d'alignements (ou conformations) de segments de chaînes macromoléculaires présentes au sein du fondu, comme le montre la Figure B.6. Ces lamelles cristallines vont s'ordonner en cristallites. Ces derniers peuvent être arrangés entre eux pour former une structure micrométrique, le plus souvent un sphérolite. Le sphérolite est la plus grosse entité de microstructure formée lors de la solidification d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état fondu. C'est un agglomérat approximativement sphérique constitué de lamelles monocristallines radiales, séparées par des zones amorphes (cf. Figure B.7). Après formation, chaque sphérolite continue à grandir jusqu'à entrer en contact avec un sphérolite voisin (impingement), la croissance peut alors se poursuivre en utilisant le volume amorphe disponible entre les lamelles cristallines, ce phénomène est souvent appelé perfection cristalline.

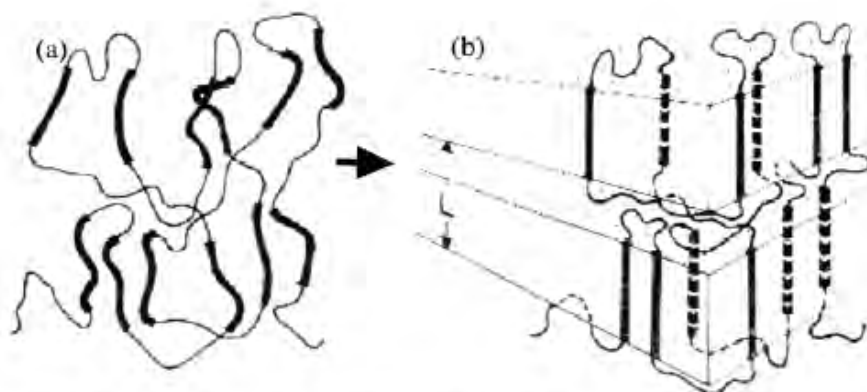


Figure B.6 : Conformation de chaîne à l'état fondu (a) et alignement de conformation (b)

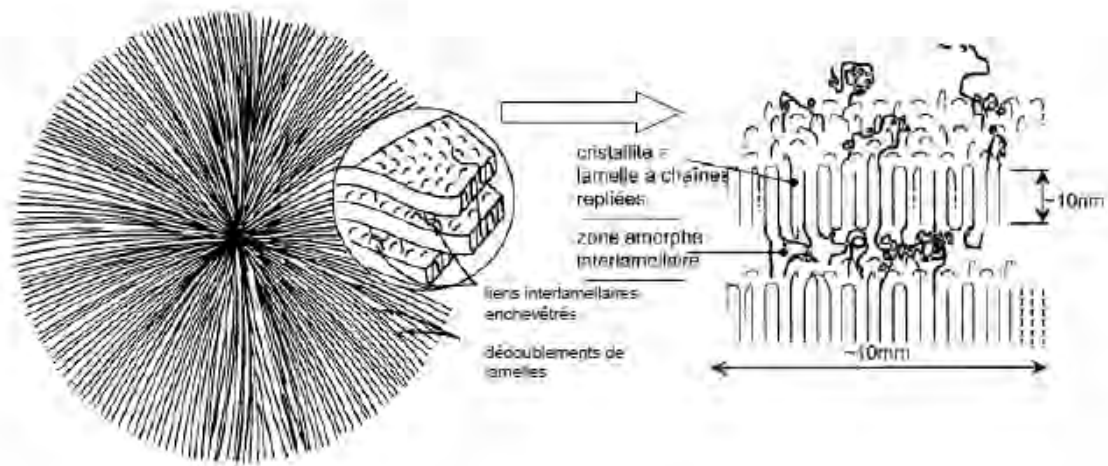


Figure B.7 : Schématisation d'un sphérolite [Hoffman 1976]

Les paramètres clés définissant l'état cristallin d'un polymère sont :

- Le taux de cristallinité X_c ,
- Le nombre de noyaux cristallins par unité de volume N ,
- Le diamètre moyen des sphérolites,
- Le type de phase cristalline.

II.1.3. La germination-croissance

Le processus de cristallisation conduisant aux microstructures telles que les sphérolites comporte plusieurs étapes : la germination, la croissance et enfin la transformation secondaire (perfectionnement, vieillissement).

L'évolution d'un système thermodynamique est régie par son enthalpie libre G de telle façon que l'état d'équilibre du système correspond à une valeur minimale de G . Les évolutions de l'enthalpie libre de la phase solide et de la phase liquide d'un même corps étant différentes (cf. Figure B.8), la température de fusion T_f° de celui-ci va donc correspondre à l'intersection des courbes $G_{\text{solide}}(T)$ et $G_{\text{liquide}}(T)$. Ainsi pour une température T inférieure à T_f° , l'enthalpie libre la plus faible est celle du solide ; la phase la plus stable du corps considéré est la phase solide. Pour une température T supérieure à T_f° , l'enthalpie libre la plus faible est celle du liquide ; la phase la plus stable est la phase liquide.

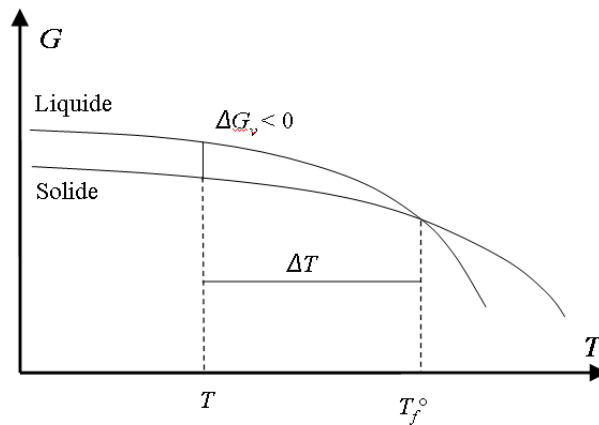


Figure B.8 : Enthalpies libres d'un système diphasique solide/liquide

II.1.3.1. La germination

La germination représente l'apparition d'une quantité élémentaire de matière ordonnée, appelée germe. Un germe peut être vu comme un assemblage de chaînes macromoléculaires susceptible de donner un cristallite par croissance à condition de devenir stable. De nombreux facteurs influencent le processus de germination : la température (germination homogène), la présence d'impuretés ou d'agents nucléants (germination hétérogène), ou encore l'application de contraintes mécaniques. Le germe formé sera stable (c'est-à-dire qu'il pourra continuer à croître) uniquement si une augmentation de sa taille conduit à une diminution de l'enthalpie libre du système (ΔG). Cette enthalpie libre résulte de deux mécanismes antagonistes du point de vue énergétique (cf. Figure B.9) :

- Une variation d'enthalpie libre associée à la transformation d'un volume de fondu en cristal (ΔG_v). Ce terme est proportionnel au volume du germe, et il est d'autant plus négatif que la surfusion (différence entre la température de fusion à l'équilibre T_f° et la température T) est grande.
- Une variation d'enthalpie libre associée à la formation d'interface fondu-cristal (ΔG_s). Ce terme est proportionnel à la surface totale d'interface, et toujours positif.

La variation totale d'enthalpie libre du système lors de la germination passe donc par un maximum correspondant à une taille critique du germe (r^* sur la Figure B.9) au delà de laquelle l'enthalpie libre du système diminue, permettant ainsi la croissance du germe.

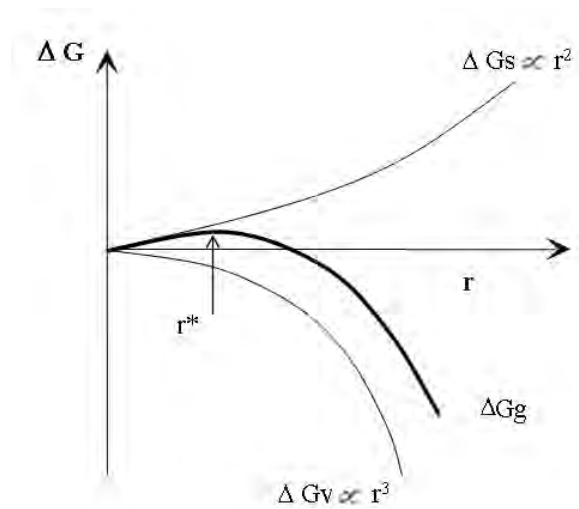


Figure B.9 : Enthalpie libre de formation d'un germe sphérique

Le germe peut être de trois types selon l'endroit où il est déposé : il est dit primaire lorsqu'il croît sans le support d'un substrat, secondaire lorsqu'il est déposé sur la surface d'un substrat, et finalement tertiaire lorsque le germe est déposé sur une marche du substrat (cf. Figure B.10).

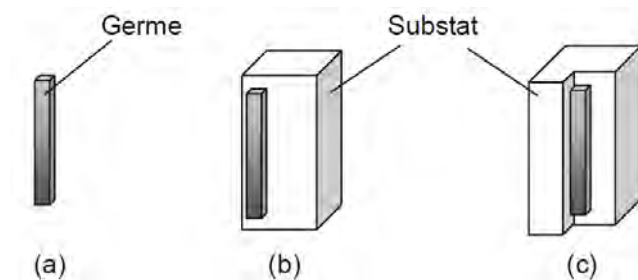
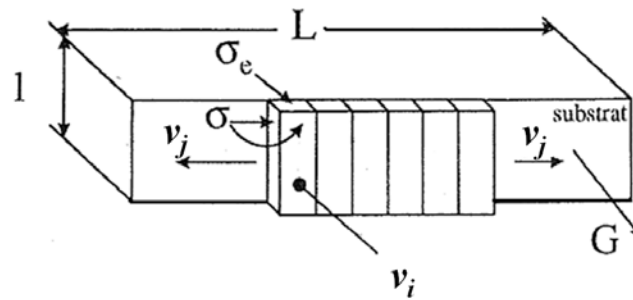


Figure B.10 : Les différents types de germes, (a) germe primaire, (b) germe secondaire, (c) germe tertiaire

II.1.3.2. La croissance

La croissance d'une lamelle cristalline de polymère correspond au dépôt d'un germe secondaire sur substrat cohérent (la lamelle en croissance) puis à la complétion de la couche de cristaux sur toute la largeur de la lamelle par germination tertiaire sur substrat cohérent.

La Figure B.11 précise la vitesse de nucléation secondaire (v_i en $\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et la vitesse de complétion par germination tertiaire (v_j en $\text{m}.\text{s}^{-1}$). G désigne la vitesse globale de croissance de la lamelle en $\text{m}.\text{s}^{-1}$.

Figure B.11 : Représentation des différentes vitesses v_i , v_j et G

La vitesse de dépôt des germes secondaires v_i est proportionnelle à $\exp(-\Delta G^*/kT)$ avec ΔG^* la variation d'enthalpie libre critique associée au dépôt d'un germe secondaire sur substrat cohérent.

De la même façon, la vitesse de dépôt des germes tertiaires v_j est proportionnelle à $\exp(-\Delta G^*/kT)$ avec ΔG^* la variation d'enthalpie libre critique associée au dépôt d'un germe tertiaire sur substrat cohérent. Dans ces cas là, $\Delta G^* = 0$ et donc v_j dépend peu de la température.

La croissance cristalline à l'échelle microscopique peut être décrite selon la théorie de Lauritzen-Hoffman [Hoffman 1997]. Celle-ci a mis en évidence différents régimes de croissance selon l'importance relative de la vitesse de nucléation secondaire v_i et de la vitesse de complétion des couches cristallines v_j :

- Régime I (cf. Figure B.12 (a)) : $v_i \ll v_j$, chaque couche cristalline est complétée avant le dépôt d'un nouveau germe secondaire. La vitesse de croissance des lamelles cristallines G est donc imposée par la vitesse de dépôt des germes secondaires : $G \propto v_i$.
- Régime II (cf. Figure B.12 (b)) : $v_i \approx v_j$, la croissance des lamelles se fait simultanément dans le sens de la largeur et dans le sens de la longueur. La vitesse de croissance des lamelles s'écrit donc : $G \propto (v_i v_j)^{1/2}$
- Régime III (cf. Figure B.12 (c)) : $v_i \gg v_j$, la croissance se fait essentiellement par dépôt de nouveaux germes secondaires. C'est donc à nouveau la germination secondaire qui régit la croissance. Dans ce cas, la vitesse de croissance cristalline s'écrit à nouveau comme : $G \propto v_i$.

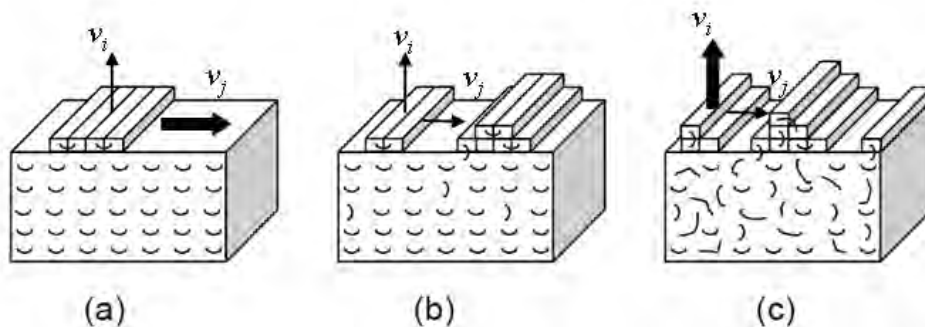


Figure B.12 : Les différents régimes de croissance cristalline

Finalement la vitesse de croissance des lamelles cristallines peut s'écrire :

$$G \propto \exp\left(-\frac{K_G}{T\Delta T}\right) \quad \text{Equation B. 1}$$

où K_G est une constante qui dépend du régime de croissance.

Pour que les segments de chaînes puissent être déposés sur le front cristallin, la chaîne doit se déplacer dans le fondu par diffusion. La vitesse de croissance des lamelles dépend alors de deux phénomènes : d'une part la diffusion de la chaîne au sein du fondu et d'autre part le dépôt des germes secondaires et tertiaires à la surface de la lamelle en croissance. Cette vitesse peut être calculée par l'équation suivante :

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right] \cdot \exp\left[-\frac{K_G}{T\Delta T}\right] \quad \text{Equation B.2}$$

Le premier terme exponentiel est le terme correspondant à la diffusion (ou transport), avec U^* l'énergie d'activation apparente de mouvement des macromolécules (on admet que $U^* = 6270$ J/mol), R la constante des gaz parfaits, T la température de cristallisation et T_∞ la température à laquelle tout mouvement est rendu impossible (généralement $T_\infty = T_g - 30$). La seconde exponentielle correspond au dépôt des germes à la surface de la lamelle en croissance, avec $\Delta T = T - T_f^0$ la surfusion où T_f^0 représente la température de fusion à l'équilibre du polymère (i.e. température de fusion thermodynamique). G_0 et K_G sont des constantes.

L'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température $G(T)$ se traduit par une courbe en forme de cloche (cf. Figure B.13). A des températures proches de T_∞ la diffusion des chaînes macromoléculaires est extrêmement lente ; le terme de diffusion tend vers 0. A des températures proches de T_f^0 la croissance est réduite par la diminution du dépôt de germes ; c'est alors le terme de croissance qui tend vers 0.

La température $T_{c\ max}$, correspondant au maximum de la vitesse de cristallisation G_{max} , est de l'ordre de $\frac{T_\infty + T_f^0}{2}$.

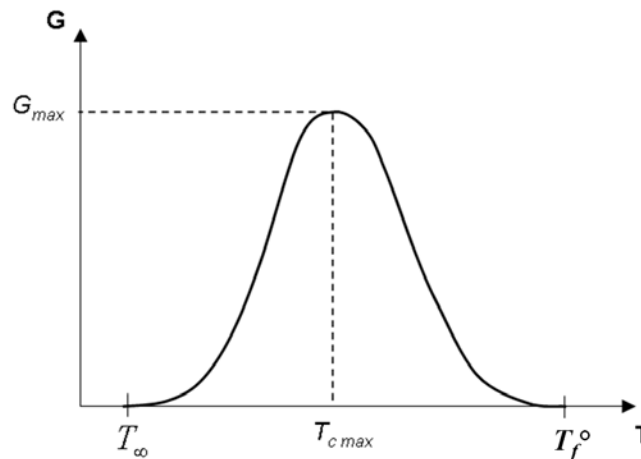


Figure B.13 : Vitesse de croissance cristalline

II.1.4. Les principaux modèles de la cinétique de cristallisation des polymères

Les modèles globaux de la cinétique de cristallisation reposent sur les hypothèses générales suivantes :

- Les germes sont répartis de manière uniforme dans le volume du matériau,
- Le volume du matériau est constant pendant la cristallisation,
- Les germes ne peuvent disparaître que par activation ou absorption par une entité semi-cristalline en croissance,
- La géométrie des entités ne peut pas être autre que celle de bâtonnets, de disques ou de sphères.

Ces théories permettent de calculer le volume d'échantillon transformé, et le taux de transformation α est le rapport entre le volume transformé et le volume total de l'échantillon. α s'écrit :

$$\alpha = 1 - \exp(-E(t)) \quad \text{Equation B.3}$$

où $E(t)$ est le nombre moyen d'entités semi-cristallines ayant atteint un point quelconque du volume entre les instants 0 et t (on l'appelle l'espérance mathématique).

L'évolution du taux de transformation α peut se calculer en fonction du temps et de la température :

$$\alpha(t) = \frac{V_{\text{Transformé}}(t)}{V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Equation B.4}$$

$$\alpha(T) = \frac{V_{\text{Transformé}}(T)}{V_{\text{échantillon}}} \quad \text{Equation B.5}$$

où $V_{\text{transformé}}$ est le volume transformé à un temps ou une température donnée, et $V_{\text{échantillon}}$ est le volume de l'échantillon.

II.1.4.1. Cristallisation isotherme

Le modèle généralement utilisé pour décrire la cristallisation isotherme $E(t)$ est le modèle d'Avrami [Avrami 1939, 1940, 1941]. Ce modèle est utilisé pour décrire le remplissage d'un espace par une série d'objets identiques, nucléant de manière aléatoire dans l'espace. En plus des hypothèses précédentes cette théorie postule que la fréquence d'activation des germes q , et que la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes durant toute la durée de la cristallisation. De plus la cristallisation secondaire n'est pas prise en compte. Ce modèle est en fait la simplification de l'équation de Kolmogoroff [Kolmogoroff 1937] à un état isotherme et est identique à cel ui d'Evans [Evans 1945] apparu au même moment. L'équation d'Avrami constitue l'expression la plus générale du taux de transformation pour

une cristallisation sphérolitique. Suivant cette théorie, l'expression générale du t aux de transformation α dans un milieu à trois dimensions est donné par :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-E(t)) \quad \text{Equation B.6}$$

avec :

$$E(t) = \frac{8\pi N_0 G^3}{q^3} \left[\exp(-qt) - 1 + qt - \frac{(qt)^2}{2} + \frac{(qt)^3}{6} \right] \quad \text{Equation B.7}$$

où N_0 est le nombre potentiel de germes à t_0 .

L'expression de $E(t)$ se simplifie généralement suivant le type de germination des polymères. Deux cas limites vont donc s'imposer :

- Pour la germination instantanée, la fréquence d'activation des germes q est très grande, l'expression de $E(t)$ devient :

$$E(t) = \frac{4\pi N_0 G^3 t^3}{3} = k(T)t^3 \quad \text{Equation B. 8}$$

- Pour la germination sporadique la fréquence d'activation des germes q est très faible, l'expression de $E(t)$ devient :

$$E(t) = \frac{\pi N_0 G^3 q t^4}{3} = k(T)t^4 \quad \text{Equation B. 9}$$

Généralement l'expression utilisée lors d'études expérimentales de la cristallisation isotherme est de la forme suivante :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k(T)t^n) \quad \text{Equation B. 10}$$

où n est appelé l'exposant d'Avrami et dépend de la géométrie de croissance des cristallites, et k correspond à la constante d'Avrami et dépend de la température et du mode de croissance. Ces deux constantes dépendent aussi du mode de germination (cf. Tableau B.3).

Croissance	Germination sporadique	Germination instantanée
3 Dimensions	$n = 4$	$n = 3$
2 Dimensions	$n = 3$	$n = 2$
1 Dimension	$n = 2$	$n = 1$

Tableau B.3 : Valeurs de l'exposant d'Avrami suivant les différents types de germination

II.1.4.2. Cristallisation non isotherme

• Cas d'un refroidissement à vitesse constante

La théorie d'Ozawa [Ozawa 1971] permet de décrire la cinétique de cristallisation pour une vitesse de refroidissement constante. Cette théorie fait l'hypothèse que le rapport entre la vitesse de croissance G et la fréquence d'activation des germes q est constant tout au long de la cristallisation.

L'expression du taux de transformation s'écrit alors :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{k_{Ozawa}(T)}{\lambda^n}\right) \quad \text{Equation B.11}$$

où k_{Ozawa} est la constante d'Ozawa, n l'exposant d'Avrami et λ la vitesse de refroidissement.

• Cas d'un refroidissement à cycle thermique quelconque

Nakamura [Nakamura 1972] a modifié la théorie d'Avrami pour l'appliquer au cas d'un refroidissement quelconque. L'hypothèse selon laquelle le rapport entre G et q reste constant tout au long de la cristallisation est toujours considérée. L'expression du taux de transformation s'écrit ici :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left(\int_0^t k_{Nakamura}(T) dt\right)^n\right) \quad \text{Equation B.12}$$

l'exposant n correspond toujours à l'exposant d'Avrami et $k_{Nakamura}$ est la fonction de Nakamura qui dépend du temps et de la température.

Les constantes cinétiques d'Avrami, d'Ozawa et de Nakamura sont liées pour une température donnée suivant les relations :

$$k(T) = \left[-\frac{d\left(k_{Ozawa}^{1/n}(T)\right)}{dT}\right]^n \quad \text{Equation B.13}$$

$$k_{Nakamura}(T) = k^{1/n}(T) \quad \text{Equation B.14}$$

Ainsi, il est donc possible de caractériser une cinétique de cristallisation en conditions statiques, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'isothermes ou de vitesses de refroidissements constantes, en DSC par exemple, et d'aboutir à un modèle décrivant un mode de refroidissement quelconque.

Bien sûr, dans la pratique le comportement des polymères lors de la cristallisation diffère de celui décrit par les modèles. En effet, les valeurs obtenues expérimentalement pour l'exposant n sont rarement entières, la germination est souvent intermédiaire entre sporadique et instantanée. De plus, les hypothèses émises pour ces différents modèles sont rarement vérifiées. La germination a lieu préférentiellement sur les surfaces hétérogènes, ce qui

conditionne la répartition des germes. De plus, la vitesse de croissance des germes n'est pas constante pendant tout le processus de cristallisation. Les défauts présents sur les chaînes macromoléculaires sont rejetés dans le fondu qui s'enrichit donc en défauts au fur et à mesure de la cristallisation, ce qui peut entraîner une diminution de la vitesse de cristallisation en fin de processus. Enfin, la différence de masse volumique entre la phase amorphe et la phase cristalline conduit forcément à une variation de volume au cours de la cristallisation, ainsi l'hypothèse du volume constant n'est pas vérifiée.

II.2. Diffusion des chaînes macromoléculaires dans les polymères thermoplastiques

Afin de modéliser leur diffusion, il faut définir les paramètres permettant de décrire une chaîne macromoléculaire. Une chaîne de polymère à l'état fondu se trouve dans l'état amorphe et va, en minimisant son entropie, prendre généralement une conformation de pelote statistique dans son état d'équilibre (cf. Figure B.14). Ainsi pour une chaîne comportant N_0 motifs monomères de masse molaire M_0 cette conformation est définie par son rayon de giration R_g , la distance bout à bout R_0 et la longueur moyenne l_0 des segments indéformables de la chaîne.

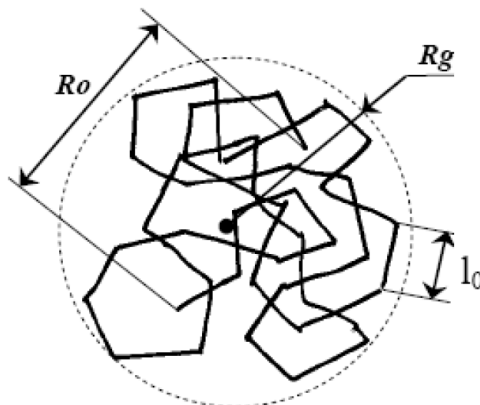


Figure B.14 : Représentation de la conformation d'une chaîne

Le rayon de giration est donné par la relation [Bousmina 1998]:

$$R_g = \left(\frac{C_\infty M J}{6 M_0} \right)^{1/2} l_0 \quad \text{Equation B.15}$$

avec C_∞ le rapport caractéristique de la chaîne caractérisant sa tortuosité (également appelé rapport caractéristique de Flory), M et M_0 la masse molaire de la chaîne et du monomère respectivement, et J le nombre de segments indéformables constituant le motif monomère.

II.2.1. Modèle de Rouse

La théorie développée par Rouse [Rouse 1953] s'appliquait à l'origine à une chaîne unique en solution. Cependant elle peut être étendue sous certaines conditions à une chaîne au milieu d'autres chaînes. Le modèle de Rouse consiste à fragmenter une macromolécule en plusieurs sous-chaînes. Chaque extrémité d'une sous-chaîne est considérée comme une bille et chaque sous-molécule est représentée par un ressort (cf. Figure B.15) représentant ainsi les multiples configurations possibles (chaîne gaussienne ou idéalement flexible). Ces entités, en concentration donnée, baignent dans un solvant et sont sans interactions hydrodynamiques interchaînes, ni volume exclu (l'espace occupé par les chaînes est négligé).

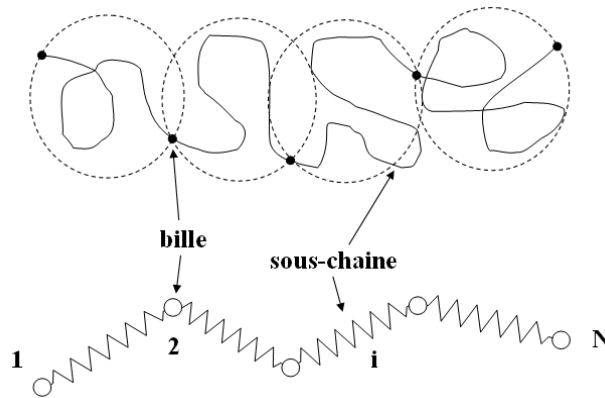


Figure B.15 : modèle de Rouse : représentation schématique de la macromolécule suivant un modèle bille-ressort (d'après [Ferry 1980])

Un bilan des forces appliquées aux molécules (forces de frottement hydrodynamiques avec le solvant qui tendent à aligner les segments dans l'écoulement, forces dues au mouvement brownien qui tendent à désorganiser le système et à s'opposer aux précédentes, forces internes dues aux connecteurs dépendant de la configuration) conduit à une équation de comportement en petites déformations du type Maxwell généralisé avec une distribution discrète de temps de relaxation. Les temps de relaxation du modèle sont proportionnels au carré de la masse molaire. Le temps le plus long est le temps de Rouse et s'écrit :

$$\tau_R = \frac{b^2 \zeta M^2}{3\pi^2 k T M_0^2} \quad \text{Equation B.16}$$

avec b la longueur du monomère (définie par $b = \sqrt{j C_\infty l_0}$), ζ le coefficient de friction monomérique, k la constante de Boltzmann, T la température, M_0 la masse molaire du monomère et M la masse molaire de la macromolécule.

Le temps de Rouse correspond au temps nécessaire à une chaîne unique dans un solvant, et en l'absence d'interactions hydrodynamiques, pour se déplacer d'un rayon de giration.

Cette équation est en bon accord avec les observations expérimentales pour des fractions de polymère de masse molaire inférieure à la masse critique d'apparition des enchevêtrements.

La théorie de Rouse est fondamentale car elle a servi de base à la description des propriétés viscoélastiques des polymères non dilués.

II.2.2. Modèle de la reptation

Au-delà d'une certaine masse molaire ou masse molaire critique M_c , apparaît un réseau permanent d'enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires. Le mouvement d'une macromolécule en solution ou dans son propre milieu est limité par la présence des chaînes voisines avec lesquelles la macromolécule interagit. Chaque point d'interaction correspond à un enchevêtrement, ceux-ci sont assimilés à des points générant des contraintes topologiques qui s'opposent au mouvement latéral des segments de la macromolécule. Les mouvements de la chaîne sont donc fortement anisotropes : les mouvements latéraux sont limités, tandis que ceux le long de la chaîne sont libres. La chaîne se voit donc contrainte de se mouvoir dans une sorte de tube dont les parois sont définies par les différents points d'enchevêtrements. De Gennes [De Gennes 1971] a considéré le mouvement Brownien d'une chaîne libre dans un réseau d'obstacles fixes (cf. Figure B.16 (a)). Ainsi les mouvements de la chaîne libre sont confinés dans un tube défini par les chaînes environnantes (cf. Figure B.16 (b)). Cette chaîne étant plus longue que le tube, les circonvolutions dans celui-ci vont former des « défauts » qui se meuvent le long du chemin primitif. Ces différents mouvements, dits de reptation, vont conduire à une modification du tube avec le temps (cf. Figure B.16 (c)), ainsi pour des temps longs la chaîne renouvelle entièrement son tube.

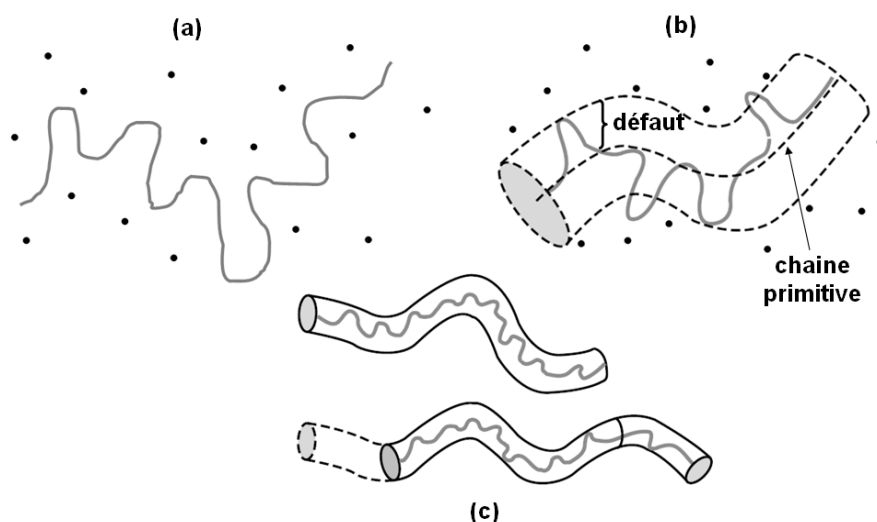


Figure B.16 : Modèle de la reptation ; (a) chaîne enchevêtrée dans l'état fondu, (b) géométrie du tube, (c) mouvement de reptation

Doi et Edwards [Doi 1986] ont utilisé le concept précédent pour développer une théorie reliant la dynamique des chaînes en reptation aux propriétés viscoélastiques des polymères fondus. Comme pour le modèle de Rouse la chaîne macromoléculaire est constituée de N_0 segments de longueur b avec un coefficient de friction monomérique ζ . Cette macromolécule peut être représentée par une chaîne primitive de N segments de longueur a . a équivaut à la

distance moyenne entre enchevêtrements, mais aussi à la largeur du tube. En supposant que la chaîne est Gaussienne, i.e. que la direction prise par un segment est indépendante de celle du segment précédent, on a :

$$N = \frac{N_0}{N_e} \quad \text{Equation B.17}$$

et

$$a^2 = N_e b^2 \quad \text{Equation B.18}$$

avec N_e le nombre de monomères entre deux enchevêtrements.

Aux temps courts, les mouvements moléculaires sont des mouvements latéraux limités dans l'espace du tube. Aux temps longs, la conformation de la chaîne primitive change lors du mouvement de la chaîne, créant et détruisant les extrémités du tube. Le temps nécessaire à la chaîne pour diffuser et renouveler entièrement son tube est appelé temps de reptation et vaut :

$$\tau_{rep} = \frac{N_0^3 b^2 \zeta}{N_e k T \pi^2} \quad \text{Equation B.19}$$

II.2.3. Les différentes relaxations

Lors de la relaxation d'une chaîne macromoléculaire, différents mouvements vont être mis en jeu. Les temps correspondant à ces différents mouvements sont étroitement liés à la taille des zones impliquées par ceux-ci. Plusieurs régions peuvent être distinguées :

- Pour $t < \tau_e$ les mouvements correspondent à une relaxation de type Rouse. A cette échelle, les contraintes du tube ne sont pas ressenties. Toutefois, ce processus ne peut s'étendre au-delà d'une distance à peu près égale à la longueur entre enchevêtrements. Le temps caractéristique de ce processus τ_e est donc indépendant de la masse molaire³¹ et est donné par la relation :

$$\tau_e = \frac{a^4 \zeta}{k T b^2} \quad \text{Equation B.20}$$

- Pour $\tau_e < t < \tau_R$ l'effet des contraintes topologiques dues à la présence des macromolécules voisines s'ajoute à celui de la connectivité de la chaîne. Les mouvements correspondent à une relaxation de type Rouse sur l'ensemble de la chaîne. Lorsque le temps τ_R est atteint la chaîne bouge dans sa totalité, et l'expression correspondant à cette relaxation est donnée par l'Equation B.16.

³¹ τ_e est indépendant de la masse molaire mais va dépendre de M_e^2

- Pour $\tau_R < t < \tau_{rep}$ le mouvement des chaînes est décrit par la théorie de la reptation. La configuration initiale de la chaîne est totalement perdue pour un temps $t \geq \tau_{rep}$. Le temps de reptation τ_{rep} est donné par l'Equation B.19.

Ainsi, pour effacer totalement l'interface entre les grains de poudre à une température donnée³², l'échelle de temps doit se situer au delà de τ_{rep} . Par exemple pour un échantillon de polystyrène de masse molaire égale à 375000 et placé à 135°C, τ_{rep} vaut 114 heures, τ_R vaut 49.5 minutes et τ_e vaut 22.5 secondes [Bousmina 1998]. Sachant que la société 3D Systems recommande un préchauffage du lit de poudre à 80°C pour la poudre de polystyrène qu'elle commercialise, on peut donc penser que la diffusion des chaînes de polymère constituant les grains de poudre ne parvient jamais jusqu'à la reptation complète.

II.3. Influence de la masse molaire sur les propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont étroitement liées à la notion d'enchevêtrements. Ainsi, particulièrement pour les polymères amorphes, pour une faible masse molaire les relaxations terminales sont indiscernables de celles de la zone de transition, ce qui rend le plateau caoutchoutique imperceptible. Ce phénomène est lié à l'absence d'enchevêtrements en deçà de la masse critique M_c . Au delà de cette limite le plateau caoutchoutique apparaît et la séparation des deux phénomènes de relaxation sera d'autant plus grande que la masse molaire est élevée.

La masse critique M_c d'apparition des enchevêtrements est liée à la masse moyenne entre points d'enchevêtrements M_e par la relation suivante:

$$M_c \approx 2M_e \quad \text{Equation B.21}$$

Cette relation représente une condition nécessaire et suffisante pour qu'une chaîne porte au moins deux points de jonction, nécessaires à la formation d'un segment du réseau.

L'évolution de la viscosité newtonienne avec la masse molaire va changer brusquement lors du passage de la masse critique, et donc lors de l'apparition des enchevêtrements, comme le montre la Figure B.17 :

³² La température doit être supérieure au point de fusion pour les polymères semi-cristallins et supérieure à la transition vitreuse pour les amorphes.

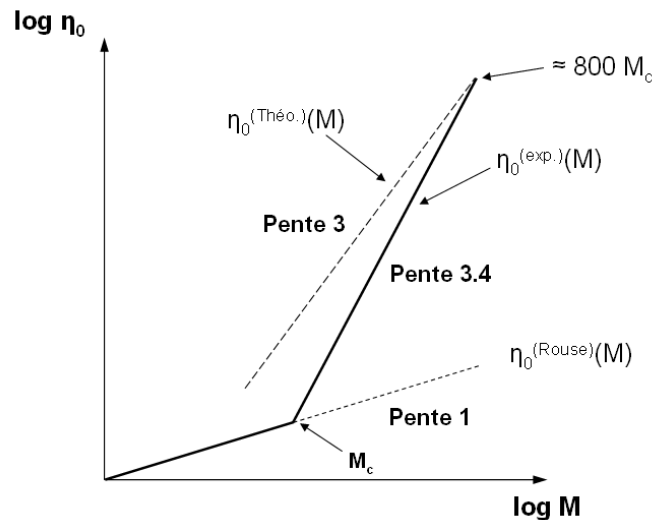


Figure B.17 : Variation de la viscosité newtonienne avec la masse molaire (d'après [Doi 1986])

Pour une masse molaire inférieure à M_c la viscosité est proportionnelle à la masse molaire, les molécules se comportent selon la théorie de Rouse. Pour une masse molaire supérieure à M_c la viscosité est proportionnelle à la masse molaire au cube selon la théorie de la reptation, mais à $M^{3.4}$ expérimentalement. L'écart entre théorie et expérience est dû à l'effet de la polydispersité des masses molaires ainsi qu'aux relaxations associées à des mécanismes autres que la reptation pour les masses les plus proches de la masse critique.

Les temps de relaxation caractéristiques du spectre suivent des lois de puissances similaires à celle de la viscosité mais avec des exposants différents. Ils reflètent la mobilité restreinte des macromolécules en présence des enchevêtrements. Pour une masse molaire inférieure à M_c , τ est proportionnel à M^2 et pour une masse molaire supérieure à M_c , τ est proportionnel à $M^{3.4}$.

D'après Aharoni [Aharoni 1997] la masse critique M_c théorique pour le polyamide 12 vaut 6440 g/mol. Ainsi la masse moyenne entre points d'enchevêtrement peut être calculée par l'intermédiaire de l'Equation B.21 et vaut 3220 g/mol.

II.4. Influence de la polydispersité sur les propriétés viscoélastiques

La distribution des masses molaires a une influence sur les lois de variation des différents paramètres. Par exemple le module d'élasticité au plateau caoutchoutique G_N^0 conserve la même valeur que dans le cas du polymère monomoléculaire puisqu'il dépend de la masse molaire entre enchevêtrements, mais il sera moins marqué car à chaque fréquence des espèces moléculaires de taille de plus en plus importante vont relaxer lorsque celle-ci diminue et modifier la densité du réseau temporaire (cf. Figure B.18).

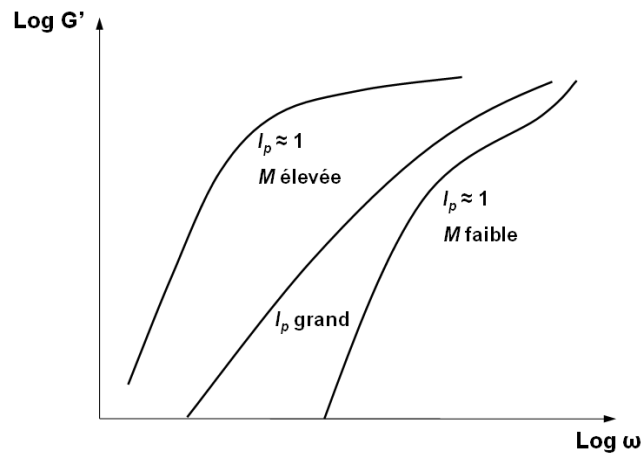


Figure B.18 : Variation du module de conservation pour deux fractions isomoléculaires de polymère (masse faible et élevée) et pour un polymère à distribution large

La masse molaire moyenne en poids est le paramètre déterminant vis à vis de la viscosité newtonienne.

II.5 La coalescence des polymères fondus

Au cours du chauffage de poudres de polymères au dessus de leur point de fusion ou de leur transition vitreuse (selon qu'ils sont semi-cristallins ou amorphes), des interfaces et des ponts se forment entre les grains voisins jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux. La densité varie peu lors de cette étape. Ce phénomène de coalescence est caractéristique de plusieurs processus industriels concernant les polymères tels que le rotomoulage ou le « powder coating ». La Figure B.19 présente l'évolution de deux particules lors de la coalescence ainsi que leurs grandeurs caractéristiques.

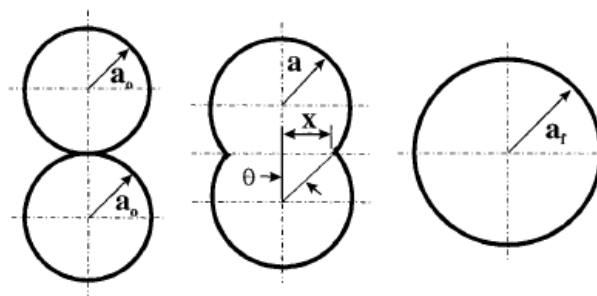


Figure B.19 : Evolution des particules au cours de la coalescence, avec a le rayon moyen des particules, x le rayon du cou et θ l'angle de coalescence

La coalescence s'effectue par fluage de la matière des zones en compression (surface de contact des grains), vers les zones en tension (surface du cou). La loi d'évolution du rayon du cou en fonction du temps se calcule en écrivant l'égalité entre l'énergie libérée par diminution de la surface et l'énergie dissipée dans l'écoulement de la matière.

Le premier à avoir proposé un modèle de la coalescence a été Frenkel [Frenkel 1945] avec l'expression suivante :

$$\frac{x}{a} = \left(\frac{3 \Gamma t}{2 \eta a} \right)^{1/2} \quad \text{Equation B.22}$$

où a , t , x , η , et Γ sont respectivement le rayon de la particule, le temps de coalescence, le rayon du cou, la viscosité, et la tension de surface du matériau.

Lorsque x/a est égal à 0.5 on peut considérer que le processus de coalescence est terminé.

La validité du modèle de Frenkel est limitée à un liquide newtonien, et seulement pendant les premiers instants de la coalescence lorsque le diamètre des particules reste à peu près constant. Eshelby [Eshelby 1949] a proposé une correction de ce modèle pour des fluides incompressibles en conditions isothermes :

$$\frac{x}{a} = \left(\frac{\Gamma t}{\eta a} \right)^{1/2} \quad \text{Equation B. 23}$$

Ces modèles ont été vérifiés expérimentalement pour des sphères de verre [Kingery 1955] ainsi que pour des polymères amorphes (polyméthacrylate de méthyle [Rosenzweig 1981]) et semi cristallins (polypropylène [Hornsby 1992]).

Le modèle de Frenkel considère implicitement que la tension de surface favorise la coalescence alors que la viscosité s'y oppose. Sachant que de manière générale la viscosité diminue plus rapidement que la tension de surface lorsque la température augmente, une augmentation de la température va favoriser la coalescence.

Relativement peu d'études ont été faites sur la modélisation de la coalescence des polymères et plusieurs auteurs ont montré que les modèles de Frenkel et Eshelby décrivaient mal ce processus. Ainsi, de nombreuses modifications de ceux-ci ont été proposées afin de tenir compte de la physique des polymères, en particulier de la variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement [Kuczynski 1970] ou de la viscoélasticité [Lontz 1964]. Bellehumeur et al [Bellehumeur 1998] ont mis en place un modèle dérivant de celui de Frenkel décrivant le phénomène de coalescence de manière complète. Ce modèle permet de suivre l'évolution du rayon de coalescence au cours du temps. Un bilan de contrainte est réalisé sur un grain de polymère en faisant l'équilibre entre tension de surface et dissipation visqueuse. Les paramètres introduits sont la tension de surface, la viscosité et le temps de relaxation du matériau dont le comportement viscoélastique est décrit par un modèle de Maxwell convecté supérieur. Le modèle s'écrit :

$$8(\lambda K_1 \theta')^2 + \left(2\lambda K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma} \frac{K_1^2}{K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \quad \text{Equation B.24}$$

avec θ angle de la coalescence ($\sin \theta = x/a$), Γ tension de surface, a_0 rayon initial d'une particule, λ temps de relaxation et η viscosité ; θ' représente la dérivée $d\theta/dt$.

On définit également :

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))}$$

et

$$K_2 = \frac{2^{-\frac{5}{3}} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{\frac{4}{3}} (2 - \cos(\theta))^{\frac{5}{3}}}$$

Le modèle de Bellehumeur prévoit que la prise en compte du temps de relaxation d'un polymère va ralentir la coalescence. Comme le montre la Figure B. 20, le comportement viscoélastique et l'accroissement du temps de relaxation du polymère retardent la coalescence.

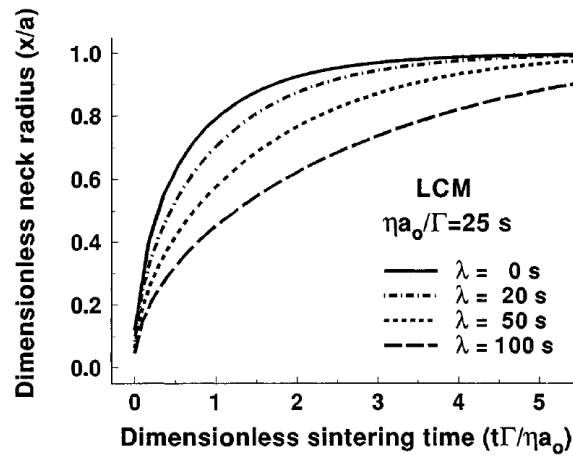


Figure B. 20 : Prédiction de la durée de coalescence de particules de polymère par le modèle de Bellehumeur en fonction du temps de relaxation [Bellehumeur 1998]

II.6. Conclusion de l'étude bibliographique

Dans un premier temps, cette étude bibliographique présente les différentes structures cristallines du polyamide 12. Ceci nous servira donc de base pour décrire la structure du polyamide étudié ici lors de sa caractérisation par diffraction des rayons X. De plus, une étude sur le comportement du polyamide 12 lors de la fusion et de la recristallisation pour différentes rampes en température est également présentée. Il apparaît que deux catégories de cristallites se forment lors de la recristallisation et que la taille de l'une d'entre elles varie avec la vitesse de refroidissement.

Ensuite, les différentes théories ainsi que les modèles sur la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins à l'état statique sont introduits. Le cisaillement étant négligeable dans le procédé de frittage laser l'utilisation de ces modèles simples suffira pour la description de la cristallisation du polyamide 12 dans notre cas.

A la suite de cela, l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires est abordée et les modèles permettant d'obtenir les différents temps de relaxation sont présentés. L'influence des caractéristiques de la masse molaire sur les propriétés viscoélastiques des polymères est également abordée. Ceci nous permettra de mieux comprendre le comportement viscoélastique de notre polyamide 12 et d'identifier les différents temps de relaxation correspondant au mouvement des chaînes macromoléculaires le constituant.

Finalement, le processus de coalescence est décrit et les différents paramètres ayant un impact sur celui-ci sont présentés. Il apparaît que la taille des particules, la viscosité, la tension de surface et le temps de relaxation sont les facteurs qui gouvernent la coalescence. Nous présentons le modèle de Bellehumeur qui tient compte de tout ces paramètres et sera utilisé ultérieurement dans notre étude.

III. Caractérisation et modélisation de la cristallisation d'une poudre de polyamide 12 de référence

La poudre de polyamide 12 utilisée pour cette étude est l'Innov PA fournie par la société Exceltec. Celle-ci a été choisie car elle comporte peu d'additifs comparativement aux autres poudres commerciales utilisées en frittage laser. De plus, elle ne post-condense pas, sa cinétique de cristallisation restera donc stable même après un vieillissement thermique. Cela dit, la présence de silice utilisée pour améliorer les propriétés de coulabilité de la poudre pourrait modifier le comportement du polyamide 12 lors de la cristallisation en jouant le rôle d'agent nucléant, mais ce taux de silice reste faible et en principe constant d'un échantillon à l'autre, donc cet effet potentiel ne devrait pas gêner la comparaison des différents essais.

III.1. Structure cristalline de l'Innov PA

Afin de déterminer la structure cristalline de l'Innov PA, un diagramme de diffraction des rayons X a été réalisé sur la poudre ainsi que sur un échantillon fritté (cf. Figure B.21). Pour cette analyse un diffractomètre de type Bruker D8 Advance en configuration θ - 2θ a été utilisé, avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde égale à 1.54 Å.

Il apparaît que la poudre native présente un plus grand nombre de raies, traduisant un taux de cristallinité plus élevé ainsi qu'une meilleure perfection cristalline. La raie la plus intense, identique pour les deux échantillons, est située à 4.13 Å. Pour la poudre native cette raie présente un épaulement autour de 3.8 Å alors que pour l'échantillon fritté elle présente un épaulement autour de 5 Å. D'autres raies moins intenses sont observées pour les deux échantillons à 7.96 Å et 2.42 Å et, pour la seule poudre native, à 4.43 Å et 15.22 Å.

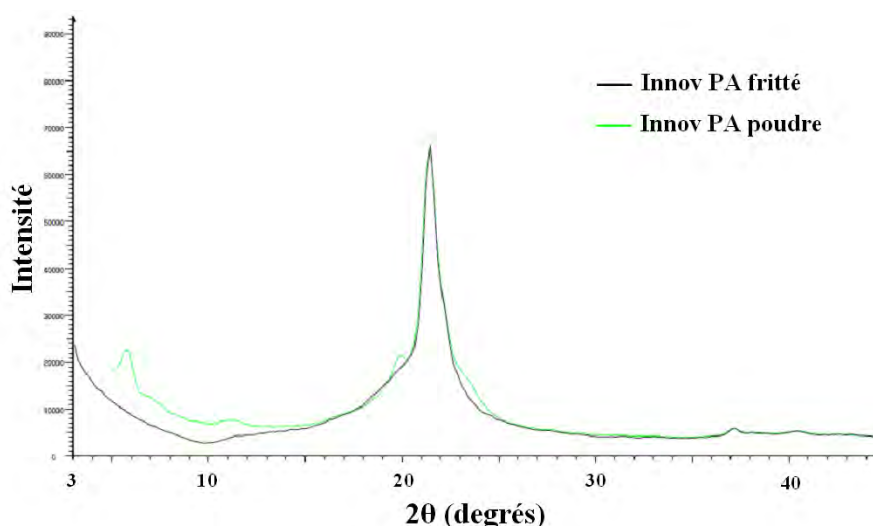


Figure B.21: Diffractogrammes RX des échantillons d'Innov PA sous forme de poudre native et sous forme frittée

Les indexations des pics pour les deux échantillons ainsi que celles relevées dans la littérature pour le polyamide 12 de structure cristalline γ sont présentées dans le Tableau B.4.

La poudre Innov PA contient toutes les raies caractéristiques du polyamide 12 de structure pseudo-hexagonale. Cependant la raie située à 4.43 Å pourrait ne pas être caractéristique des plans du type (2 0 0). En effet la raie principale située à 4.13 Å possède un épaulement du côté des faibles distances réticulaires, celui-ci pourrait trahir la présence d'une autre raie moins intense qui correspondrait alors aux plans du type (2 0 0). Dans ce cas la raie située à 4.43 Å serait due à la présence de la structure α du polyamide 12. En effet Ishikawa et al [Ishikawa 1981] ont mis en évidence la présence d'une raie située à environ 4.43 Å pour la forme α du polyamide 12. Ces mêmes auteurs ont également montré que la phase α du polyamide 12 pouvait être obtenue selon deux processus : par étirage à une température supérieure à 160°C et par coulée à partir d'un mélange phénol-éthanol. Ainsi il est possible que le mode d'obtention de la poudre Innov PA conduise à la formation d'une légère quantité de phase α .

Pour l'échantillon fritté, les trois pics observés semblent correspondre aux raies (0 4 0), (0 0 1) et (-2 0 2) caractéristiques de la maille pseudo-hexagonale. En revanche l'absence du pic correspondant à la raie (0 2 0) reste inexpliquée.

Indice de Miller	$d_{h,k,l}$ (Å)				
	(0 2 0)	(0 4 0)	(2 0 0)	(0 0 1)	(-2 0 2) / (2 0 1)
Hexagonale [Northolt 1972]	15.5	-	4.07	4.07	2.35
Pseudo-Hexagonale [Cojazzi 1973, Owen 1983]	15.95 - 16	7.98	4.15	4.15	2.4
Monoclinique [Inoue 1973, Owen 1983]	16.05 - 16.1	-	3.97 - 4	4.15 - 4.17	2.33 - 2.45
Innov PA poudre	15.22	7.96	4.43	4.13	2.42
Innov PA fritté	-	7.96	-	4.13	2.42

Tableau B.4 : Distance interréticulaire du polyamide 12 sous forme γ d'après [Rhee 2003]

III.2. Techniques expérimentales

III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour l'étude de la cristallisation isotherme, les essais de DSC ont été réalisés sous un flux d'azote à l'aide d'un appareillage Perkin Elmer Diamond contrôlé par le logiciel Pyris. Il s'agit d'une DSC fonctionnant par compensation de puissance ; l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. Ce mode de fonctionnement permet d'obtenir des vitesses de refroidissement très rapides, utiles notamment pour l'étude de la cristallisation isotherme. Le bloc froid était maintenu à -90°C.

Une calibration a été préalablement réalisée avec de l'indium ($T_f = 156,60^\circ\text{C}$; $\Delta H = 28,51 \text{ J.g}^{-1}$).

Les échantillons étudiés étaient constitués de $7 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ de poudre placés dans une capsule en aluminium dont le couvercle était troué. Avant chaque mesure les échantillons étaient maintenus 10 minutes à 220°C , c'est-à-dire au dessus de la température de fusion thermodynamique théorique du polyamide 12 (187°C selon Aharoni [Aharoni 1997]), afin d'effacer l'histoire thermo-mécanique du polymère. Ensuite après une trempe à $200^\circ\text{C}/\text{min}$ les échantillons étaient maintenus à la température désirée pour le suivi de la cristallisation. Les températures choisies varient entre 169°C et 155°C par palier de 2°C . A la fin de la cristallisation les échantillons étaient chauffés à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 200°C afin de déterminer leurs température et enthalpie de fusion. Ainsi pour chaque isotherme, la courbe du flux calorifique était enregistrée en fonction du temps.

Après chaque cycle de mesures un nouvel échantillon était placé dans une nouvelle capsule en aluminium afin de s'affranchir de tout effet de vieillissement du polymère lors de la mesure.

En conditions non-isothermes les mesures de DSC ont été réalisées sous flux d'azote par un appareillage Thermal Analysis de type Q20 fonctionnant à flux de chaleur ; l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Les échantillons étaient maintenus 10 minutes à 220°C puis refroidis de 220°C à 20°C à la vitesse désirée. Pour chaque vitesse de refroidissement le flux calorifique a été enregistré en fonction de la température.

III.2.2. Microscopie optique

Afin d'observer la croissance des sphérolites au cours du temps, des observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'une platine chauffante Mettler Thermosysteme FP900 et d'un microscope optique Leica Leitz Labor Lux 12POLIS fonctionnant en lumière polarisée entre polariseur et analyseur croisés. Des films de 2 à $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été obtenus par spin coating à partir de solutions de polyamide 12 dissout dans un mélange acide formique/chloroforme (50/50 en volume) déposé sur une lamelle de verre. Une seconde lamelle était ensuite déposée sur le film. Après fusion du film à la température de 200°C la croissance des sphérolites était suivie par vidéo pour différentes isothermes comme l'illustre la Figure B.22 pour 161°C . La faible épaisseur des films permettait d'obtenir une très faible densité de nucléation, ainsi le diamètre des sphérolites obtenus pouvait atteindre plusieurs dizaines de microns.

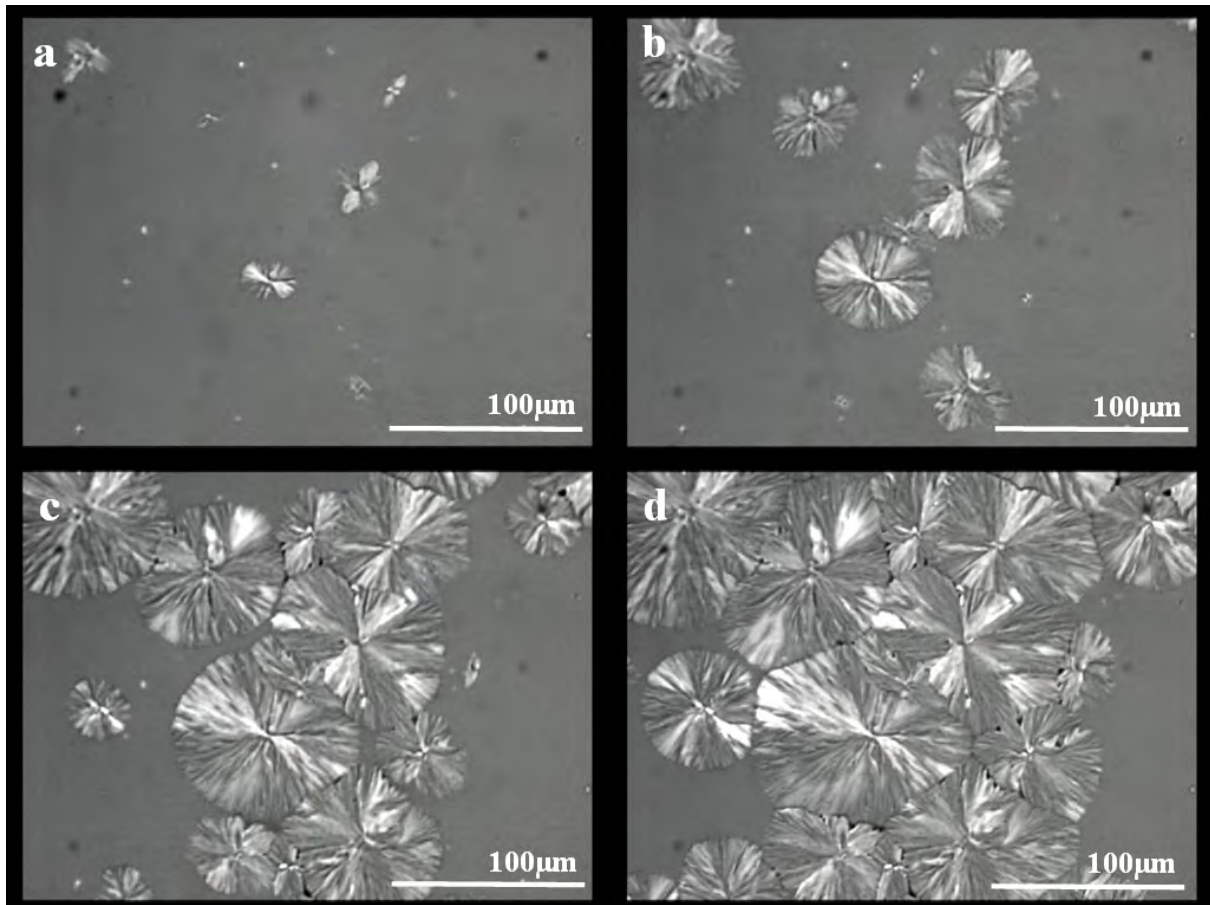


Figure B.22 : Croissance de sphérolites pour une cristallisation isotherme à 161°C. Photos prises après (a) 1 min, (b) 9 min, (c) 20 min et (d) 30 min de cristallisation

III.3. Cristallisation du polyamide 12

III.3.1. Cristallisation isotherme

Les courbes de cristallisation pour chaque isotherme sont représentées sur la Figure B.23. Il apparaît clairement que lorsque la température de l'isotherme augmente, l'exotherme de cristallisation se déplace vers les temps longs et diminue en intensité maximale. Ce comportement est dû à la durée de la cristallisation qui augmente lorsque que la température de cristallisation augmente. L'énergie totale mesurée par le calorimètre, qui est l'intégrale de la courbe de puissance en fonction du temps, sera sensiblement la même pour les cristallisations suivies aux différentes températures, mais sera mesurée sur une échelle de temps plus ou moins courts conduisant à un pic exothermique plus ou moins intense.

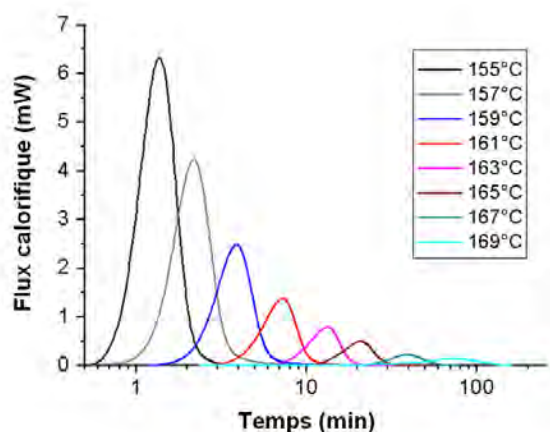


Figure B.23 : Thermogrammes de la cristallisation isotherme du polyamide 12

Le taux de transformation peut être calculé par l'intermédiaire des courbes de cristallisation en appliquant la méthode des aires partielles, c'est à dire le rapport entre l'aire sous le pic à l'instant t et l'aire totale sous le pic selon l'équation :

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t W(t) dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} W(t) dt} \quad \text{Equation B.25}$$

où W représente le signal de DSC après soustraction de la ligne de base, et t_0 et t_{end} sont les temps de début et fin de la cristallisation.

L'évolution du taux de transformation avec le temps pour les différentes isothermes est représentée sur la Figure B.24.

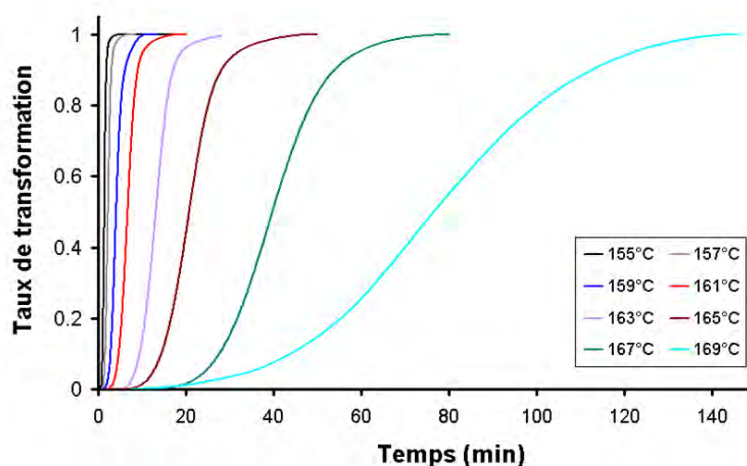


Figure B.24 : Taux de transformation correspondant aux différentes cristallisations isothermes

Connaissant l'évolution du taux de transformation pour les différentes isothermes, l'équation d'Avrami (Equation B.6) peut maintenant être utilisée pour analyser le processus de

cristallisation isotherme du polyamide 12. Ainsi pour chaque isotherme on peut tracer $\ln[-\ln(1-\alpha(t))]$ en fonction de $\ln(t)$ afin de déterminer l'exposant d'Avrami n . Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure B.25.

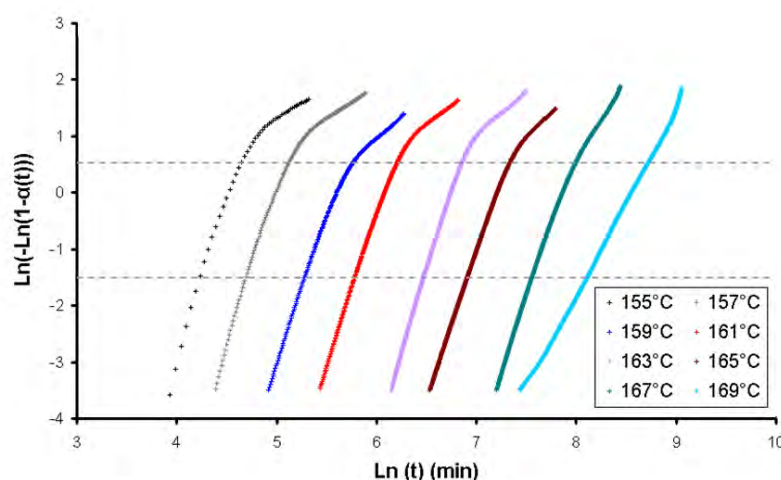


Figure B.25 : Détermination du paramètre d'Avrami pour les différentes isothermes de cristallisation

Pour chaque isotherme un comportement linéaire est obtenu dans un premier temps, puis pour les plus grandes valeurs de α ce comportement dérive. Ce phénomène traduit la présence d'une cristallisation secondaire particulièrement visible après l'impingement, c'est-à-dire l'entrée en contact des sphérolites. En effet un phénomène de perfection cristalline peut avoir lieu pendant la croissance des sphérolites et se poursuivre une fois que ceux-ci auront fini de croître. Ce phénomène, couramment observé pour les polyamides, va conduire à augmenter le taux de cristallinité du polymère même lorsque tout le volume sera occupé par les sphérolites [Liu 2003, Neil 2008]. La partie linéaire correspondant à un taux de transformation situé entre 20% et 80% (zone située entre les deux droites en pointillés sur la Figure B.25) permet toutefois d'obtenir l'exposant d'Avrami n par l'intermédiaire de la pente de la droite, et la constante d'Avrami k grâce à l'ordonnée à l'origine. Les différents paramètres d'Avrami sont regroupés dans le Tableau B.5.

Temp (K)	Temp (°C)	$t_{1/2}$ min	n	k
428	155	1.4	4.98	1.27E-01
430	157	2.3	4.75	1.39E-02
432	159	4.1	4.28	1.60E-03
434	161	6.8	4.84	6.64E-05
436	163	13.2	5.35	6.96E-07
438	165	20.9	4.87	2.59E-07
440	167	40.1	4.68	2.18E-08
442	169	77.3	3.35	3.28E-07

Tableau B.5 : Paramètres d'Avrami pour les différentes isothermes de cristallisation

La valeur moyenne de n est presque toujours supérieure à 4, valeur qui correspond au mode de germination sporadique. Les mesures de croissance de sphérolites effectuées sous microscope optique ont révélé que des germes apparaissaient tout au long de la cristallisation, phénomène caractéristique de la germination sporadique. Ainsi, malgré un écart non négligeable entre la valeur théorique et la valeur expérimentale, et au vu de ses mesures en microscopie, on peut admettre que le mode de germination de notre polyamide 12 est sporadique. Comme exposé dans le paragraphe B.2.1.4.2, ces valeurs supérieures à 4 peuvent s'expliquer par le non-respect des différentes hypothèses sur lesquelles repose la théorie d'Avrami.

Concernant la valeur plus faible obtenue pour l'isotherme à 169°C, celle-ci pourrait être due à une erreur expérimentale ou à une mauvaise interprétation des résultats obtenus en DSC ; la cristallisation ayant lieu sur une durée relativement longue, le signal du flux calorifique est donc très faible pour cette mesure, rendant ainsi le bruit de fond non négligeable par rapport au signal attribué à la cristallisation.

Le Tableau B.5 présente également d'autres paramètres importants de la cristallisation du polyamide 12, tels que le temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$. Celui-ci représente le temps écoulé entre le début de la cristallisation et le moment où celle-ci atteint 50% du maximum. Cette valeur a été obtenue graphiquement par l'intermédiaire de la Figure B.24. La relation entre $t_{1/2}$ et la constante d'Avrami est la suivante : $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$. Logiquement on observe que le temps $t_{1/2}$ augmente de façon importante lorsque la température de l'isotherme de cristallisation augmente.

La mesure de la vitesse de croissance des sphérolites par microscopie optique a été réalisée en mesurant l'évolution du rayon de ceux-ci en fonction du temps, pour des températures allant de 157°C à 167°C par paliers de 2°C. La Figure B.26 montre l'évolution de la vitesse de croissance du rayon des sphérolites (en $\mu\text{m/s}$) avec la température de cristallisation.

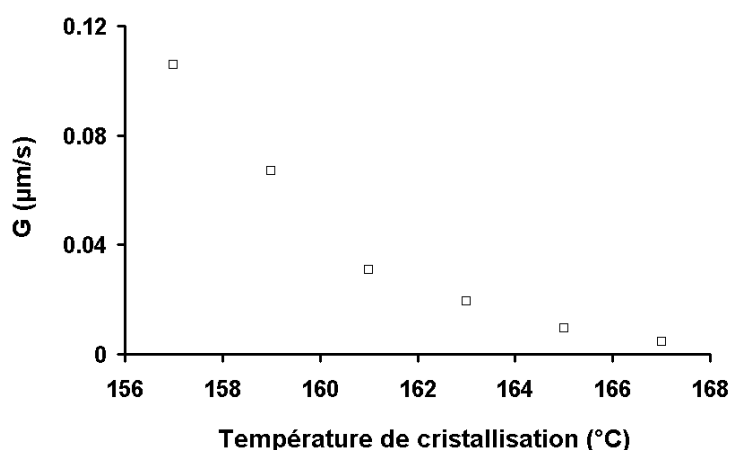


Figure B.26 : Evolution de la vitesse de croissance sphérolitique avec la température de cristallisation

Pour modéliser la croissance des sphérolites selon la théorie de Lauritzen-Hoffman [Lauritzen 1961] la température de fusion thermodynamique T_f^0 est nécessaire. Cette température est

déterminée par la méthode d'Hoffman-Weeks [Hoffman 1962] et représente la limite au-delà de laquelle il ne peut plus exister de germe. Ainsi après chaque isotherme de cristallisation une rampe en température de 10°C/min a été appliquée aux échantillons afin de déterminer la température de fusion des cristallites formés. La température de fusion est déterminée comme le maximum du pic de fusion. Comme l'avaient constaté Ishikawa et al [Ishikawa 1980] le polyamide 12 présente deux pics de fusion, l'un reste stable et le deuxième évolue suivant les conditions de recristallisation. Pour déterminer T_f^0 , la température de fusion correspondant au pic de fusion qui évolue a donc été utilisée. T_f^0 est égale à la température correspondant à l'intersection des droites $T_f = T_c$ et $T_f = f(T_c)$ (cf. Figure B.27). La valeur obtenue est de 190.7°C ce qui est proche des 188°C donnés dans la littérature [Aharoni 1997].

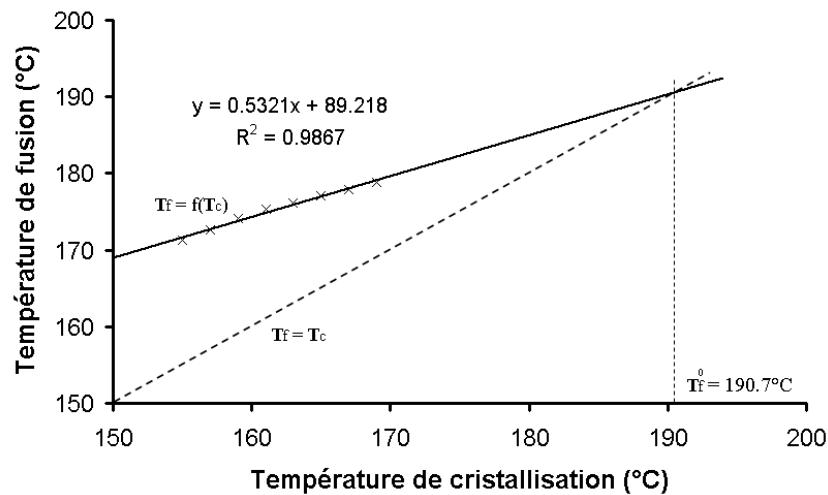


Figure B.27 : Construction du diagramme d'Hoffman-Weeks pour le polyamide 12

D'après la théorie de Lauritzen-Hoffman et selon l'Equation B.2, les constantes K_g et G_0 pourront être obtenues en traçant $\ln(G) + U^*/R(T-T_\infty)$ en fonction de $1/T\Delta T$. La pente de la droite va correspondre à $-K_g$ et l'ordonnée à l'origine à $\ln(G_0)$. La Figure B.28 présente la courbe obtenue ainsi que la courbe de vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation. Les valeurs obtenues pour K_g et G_0 sont de 135118 K² et $1.93 \cdot 10^6$ μm/s respectivement. Les points expérimentaux de G en fonction de la température sont bien décrits par le modèle de Lauritzen-Hoffman incluant ces valeurs (cf. Figure B.28 (b)). Il semble que dans l'intervalle de température choisi il n'y ait pas de transition de régime, ce qui est conforme aux observations de Neil et al [Neil 2008] et Plummer et al [Plummer 2001].

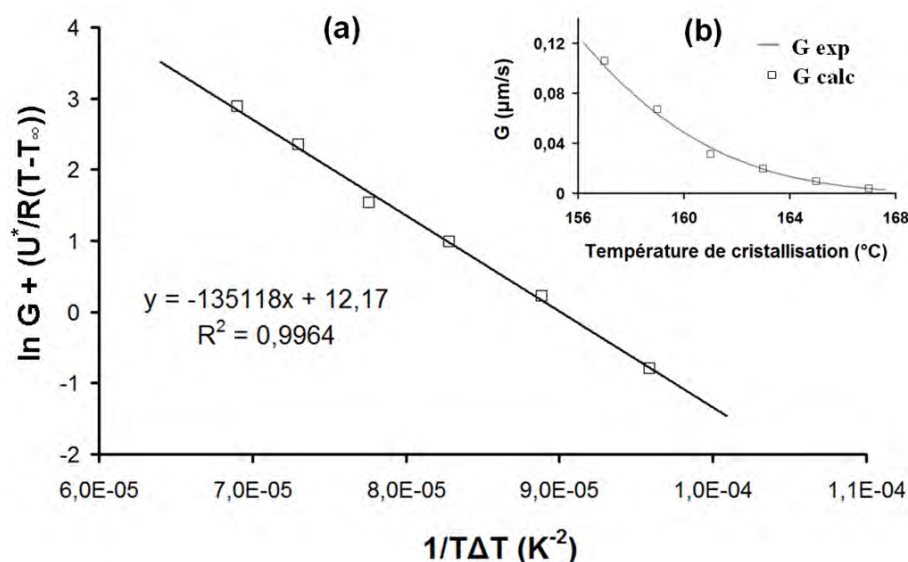


Figure B.28 : Détermination des constantes du modèle théorique de Lauritzen-Hoffman (a) et modélisation de la vitesse de croissance des sphérolites (b)

Pour modéliser la cristallisation selon la théorie d'Avrami, la constante d'Avrami a tout d'abord été recalculée grâce à l'Equation B.10, par l'intermédiaire du temps de demi-cristallisation pour le cas d'une germination sporadique, c'est-à-dire pour une valeur de l'exposant d'Avrami n égal à 4. Cette valeur va nous permettre de relier le nombre de germes, la fréquence d'activation, la vitesse de croissance des sphérolites et la constante d'Avrami k comme l'exprime l'Equation B.9. La Figure B.29 montre qu'il existe une dépendance linéaire de $\ln(k)$ en fonction de la température sur la zone de température considérée. En théorie, sur une large gamme de température la courbe $\ln(k) = f(T)$ prend la forme d'un cloche. En effet, la vitesse de croissance G , qui régit l'évolution de la constante d'Avrami k avec la température, passe par un maximum pour une température donnée et s'annule vers T_∞ et à T_f° (cf. Figure B.13).

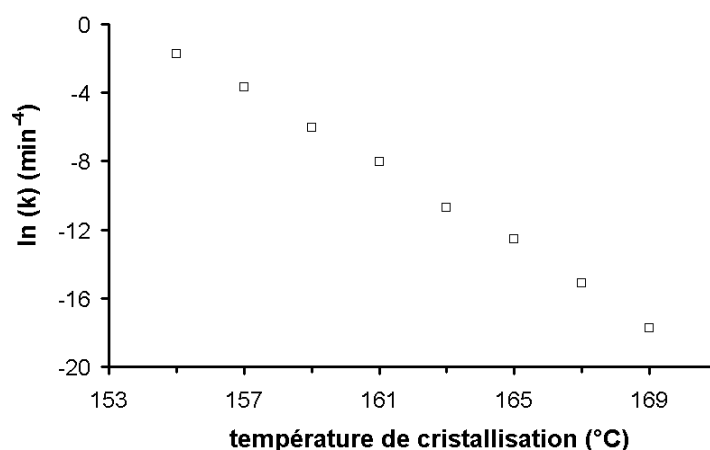


Figure B.29 : Variation du coefficient d'Avrami k avec la température de cristallisation

Les valeurs recalculées de la constante $k(T)$ ainsi que les valeurs obtenues par microscopie optique pour la vitesse de croissance des sphérolites $G(T)$, ont permis de calculer le produit du

nombre de germes initiaux et de la fréquence de nucléation $N_0.q(T)$ pour les différentes températures grâce à la théorie d'Avrami (Equation B.9). Selon la théorie de la germination des polymères de Turnbull et Fischer [Lauritzen 1960, Monasse 1990] la variation d'enthalpie libre critique ΔG^* qui correspond à la formation d'un germe critique varie comme l'inverse de $(\Delta T)^2$: $\Delta G^* = C_0/(\Delta T)^2$ (où C_0 ne dépend que de la nature du cristal). Or ΔG^* peut être considéré comme l'énergie d'activation correspondant à la formation du germe. Il en résulte que la fréquence d'activation prend la forme :

$$q \propto \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-C_0}{kT(\Delta T)^2}\right) \quad \text{Equation B. 26}$$

Ainsi, le logarithme népérien du produit du nombre de germes initiaux et de la fréquence de nucléation $N_0.q(T)$ sera proportionnel à $1/(\Delta T)^2$. De plus une variation linéaire entre $\ln(N_0)$ et ΔT a déjà été observée par plusieurs auteurs [Koscher 2002, Kim 1993]. Comme le montre la Figure B.30 le coefficient de régression linéaire que nous obtenons est relativement faible ; cet écart entre la théorie et la pratique peut s'expliquer par l'erreur expérimentale (erreur sur la mesure du temps de demi-cristallisation ou sur la vitesse de croissance des sphérolites). L'augmentation du produit de la fréquence d'activation et du nombre de germes lorsque la température diminue s'explique par le fait que le nombre d'activations dépend fortement de la température.

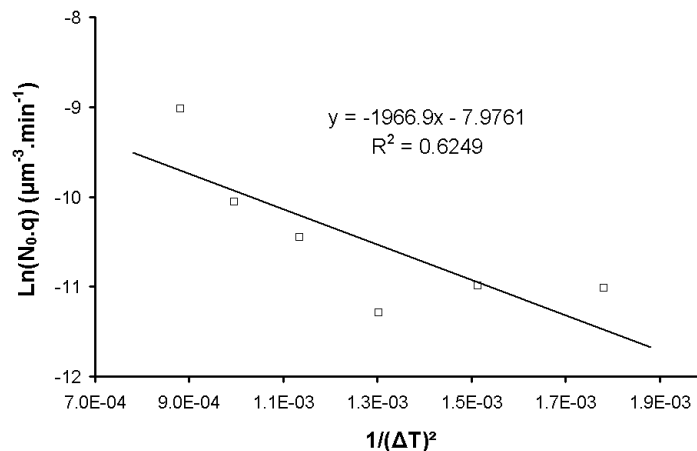


Figure B.30 : Influence de la température de cristallisation sur le produit du nombre de germes activés et de la fréquence d'activation

Malgré ce faible coefficient de régression linéaire, l'équation de la droite a servi à recalculer le coefficient d'Avrami k selon l'Equation B.9 (et l'Equation B.2 pour obtenir les valeurs de G). Les valeurs de k obtenues ont servi à la modélisation de la cristallisation isotherme selon la théorie d'Avrami. Comme le montre la Figure B.31, malgré un écart à la plus basse et à la plus haute isotherme, le modèle d'Avrami décrit relativement bien la cristallisation isotherme du polyamide 12 de l'Innov PA. Ces résultats de la modélisation confirment que ce polyamide 12 cristallise bien selon un mode de germination sporadique et donc que l'hypothèse selon laquelle l'exposant d'Avrami est égal à 4 est bien justifiée. De plus, ce bon accord entre la

théorie et l'expérience confirme que l'hypothèse d'une variation linéaire entre le logarithme népérien du produit du nombre de germes initiaux et de la fréquence de nucléation, $\ln(N_0.q)$, et $1/(\Delta T)^2$ est elle aussi correcte.

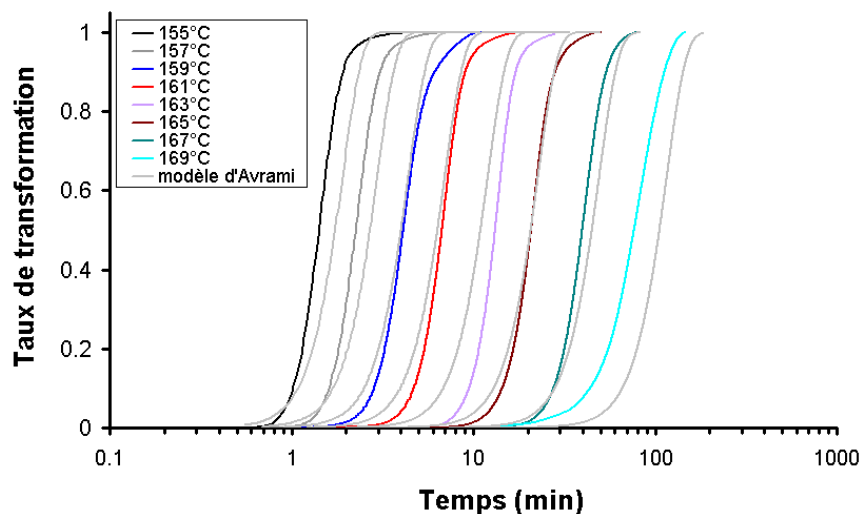


Figure B.31 : Modélisation de la cristallisation isotherme selon la théorie d'Avrami

III.3.2. Cristallisation à vitesse de refroidissement constante

Lors du procédé de frittage laser l'étape de cristallisation se déroule lentement après le passage du rayon laser, donc à température variable. Il est donc nécessaire de caractériser la cristallisation dans des conditions non isothermes.

Avant l'analyse du comportement du polyamide 12 lors de la cristallisation à vitesse de refroidissement constante, une première analyse de l'évolution du comportement de ce polymère lors de la fusion après recristallisation à différentes vitesses a été effectuée. Les différents thermogrammes de fusion sont présentés sur la Figure B.32. Le comportement observé est identique à celui observé par Ishikawa et al [Ishikawa 1980] et exposé précédemment (cf. Figure B.4). Il y a compétition entre deux pics de fusions : l'un reste stable en température et en intensité quelle que soit la vitesse de refroidissement ; l'autre voit sa température et son intensité diminuer lorsque la vitesse de cristallisation augmente. L'origine de ces deux pics peut s'expliquer par la présence de deux populations différentes de cristallites.

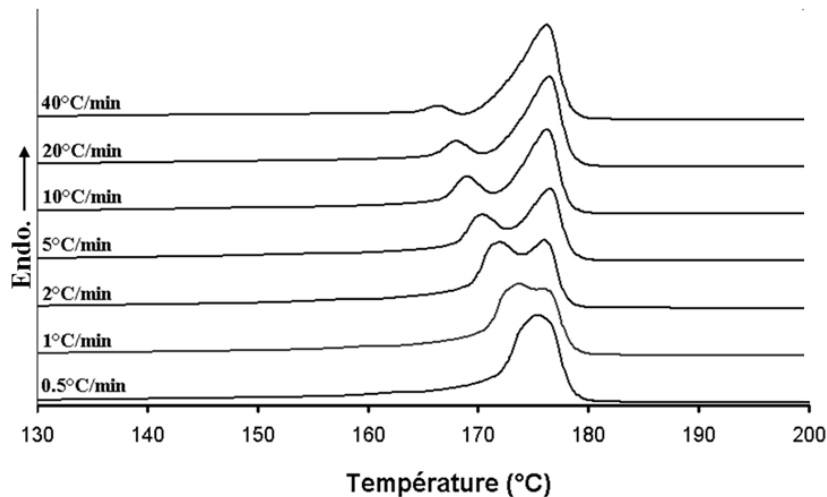


Figure B.32 : Evolution du pic de fusion du polyamide 12 après différentes vitesses de recristallisation à partir de 220°C

La Figure B.33 présente l'évolution des thermogrammes de cristallisation pour différentes vitesses de refroidissement. On observe une diminution de la température de cristallisation et un étalement du pic lorsque la vitesse de refroidissement augmente. La cristallisation secondaire apparaît clairement sous la forme d'une traînée après le pic de cristallisation primaire. Il est très difficile de savoir jusqu'à quelle température la cristallisation secondaire a lieu. En effet la capacité calorifique C_p du polymère évoluant avec la température, le flux calorifique obtenu en DSC va donc correspondre à la fois à la cristallisation secondaire et à l'évolution du C_p du matériau. Par conséquent, définir une ligne de base sous le pic de cristallisation, afin d'obtenir le taux de cristallinité ou bien de tracer l'évolution du taux de transformation avec la température, est une opération relativement subjective.

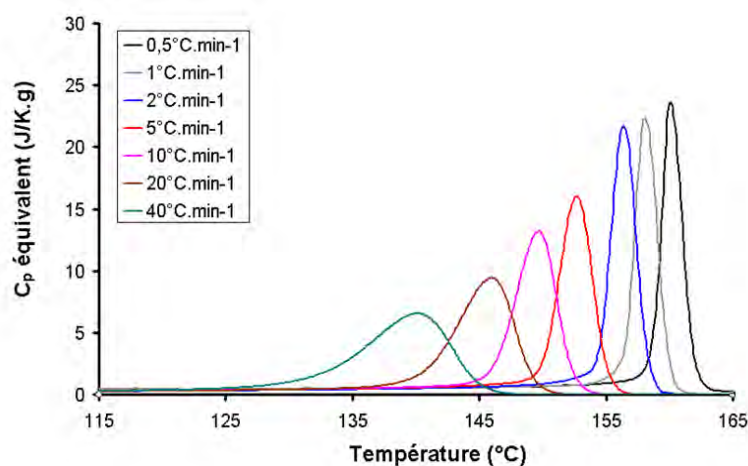


Figure B.33 : Thermogrammes de cristallisation obtenus pour différentes vitesses de refroidissements

L'évolution du taux de transformation avec la température pour les différentes vitesses de refroidissement a été calculée selon l'équation suivante :

$$\alpha(T) = \frac{\int_{T_0}^T W(T) dT}{\int_{T_0}^{T_{end}} W(T) dT} \quad \text{Equation B. 27}$$

où T_0 et T_{end} sont respectivement les températures de début et de fin de cristallisation estimées graphiquement.

L'évolution de $\alpha(T)$ est représentée sur la Figure B.34. Le profil des courbes montre clairement qu'au delà de 80% de taux de conversion la cristallisation secondaire prend le pas sur la cristallisation primaire jusqu'à ce que le taux de transformation atteigne 1.

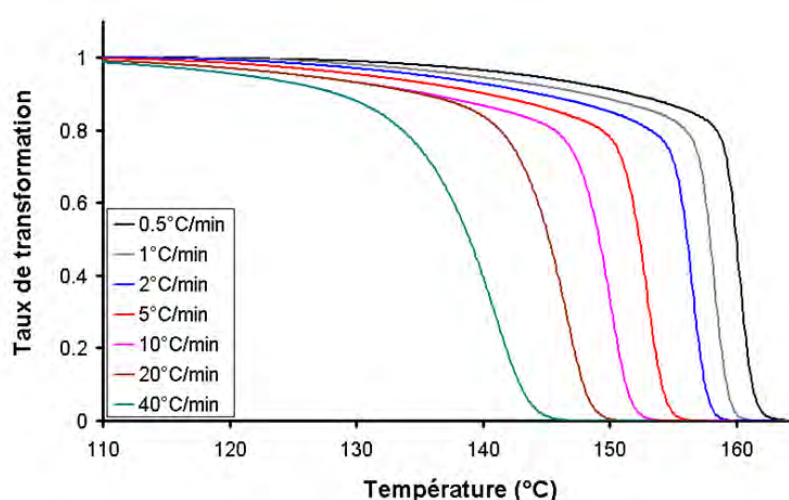


Figure B.34 : Evolution du taux de transformation pour les différentes vitesses de refroidissement

Pour décrire la cristallisation du polyamide 12 à vitesse de refroidissement constante, l'expression théorique d'Ozawa (Equation B.11) a été utilisée. Ainsi en traçant $\log(-\ln(1-\alpha(T)))$ en fonction de $\log(\lambda)$ pour différentes températures, l'exposant d'Avrami n et le logarithme de la constante d'Ozawa $\log(k_{Ozawa})$ pourront être calculés par l'intermédiaire de la pente de la droite et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

Afin de s'affranchir de la cristallisation secondaire ces droites ont été tracées pour un taux de transformation compris entre 5% et 75%. La Figure B.35 présente l'évolution de l'exposant d'Avrami avec la température. La valeur obtenue pour l'exposant d'Avrami est de 3.45 ± 0.4 . Celle-ci est inférieure à la valeur obtenue lors de la caractérisation de la cristallisation isotherme mais reste proche de 4. De plus les vitesses de refroidissement étant relativement éloignées les unes des autres, pour une température donnée seulement deux taux de transformation ont été déterminés. Ainsi les droites $\log(-\ln(1-\alpha(T)))=f(\log(\lambda))$ ont été tracées avec seulement deux points, conduisant à une plus grande incertitude quant aux valeurs de n et k_{Ozawa} . On peut donc admettre que ce polyamide 12 cristallise bien selon un mode de germination sporadique, comme observé lors de l'analyse de la cristallisation isotherme.

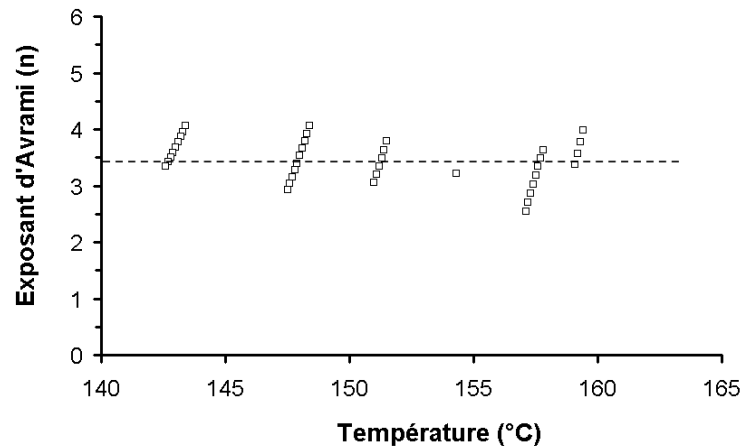


Figure B.35 : Exposant d'Avrami obtenu pour différentes températures

L'évolution de $\log(k_{Ozawa})$ avec la température est présentée sur la Figure B.36. Dans l'intervalle de température considéré on observe une variation linéaire de $\log(k_{Ozawa})$ avec la température.

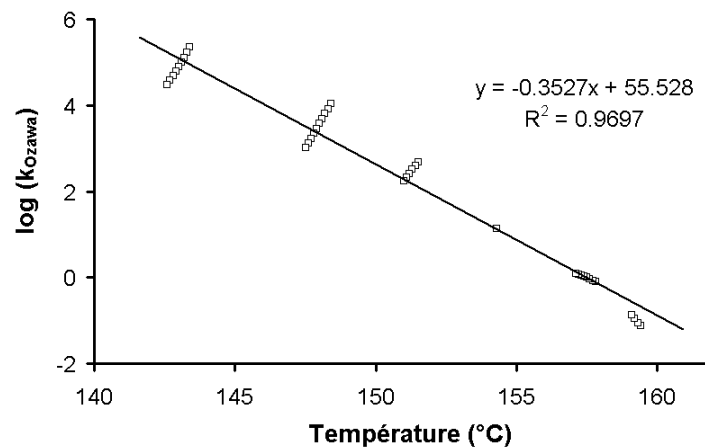


Figure B.36 : Evolution de la constante d'Ozawa avec la température

Connaissant la valeur de n et l'évolution de k_{Ozawa} avec la température nous pouvons maintenant tracer l'évolution du taux de transformation avec la température selon la théorie d'Ozawa (cf. Equation B.11 et Figure B.37). Une nette différence entre le modèle et les valeurs expérimentales est observée, notamment dès que la cristallisation secondaire intervient. En effet la théorie d'Ozawa ne tient pas compte de la cristallisation secondaire. De plus, un écart de courbure au début de la cristallisation montre que le modèle décrit mal cette partie de la transformation. Rappelons toutefois que cet écart peut être dû en partie à une ligne de base sous le pic de cristallisation mal ajustée.

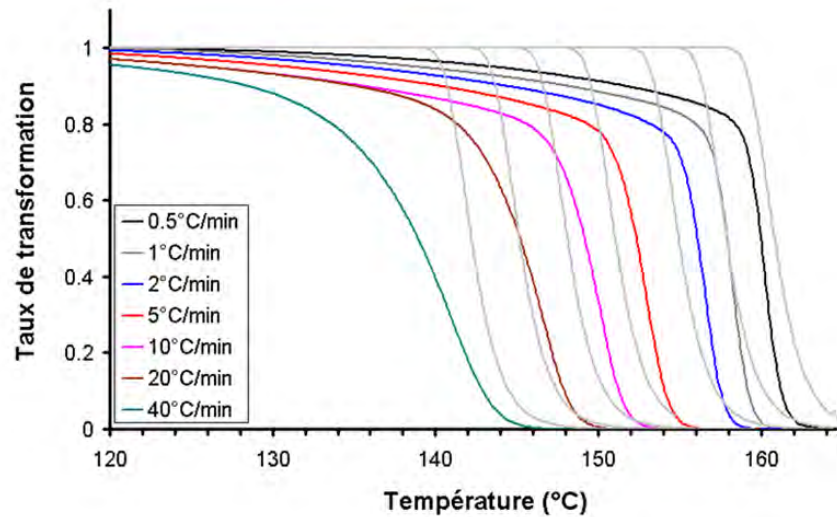


Figure B.37 : Modélisation de la cristallisation à vitesse de refroidissement constante selon la théorie d'Ozawa

Afin de s'affranchir de la cristallisation secondaire, les données expérimentales peuvent être re-traitées grâce à l'équation de Douillard et Kim [Won 2000] :

$$\alpha(T) = \frac{\exp[\beta(T - T_{c,max})]}{1 + \exp[\beta(T - T_{c,max})]} \quad \text{Equation B.28}$$

où $T_{c,max}$ est la température correspondant au maximum du pic de cristallisation, et β est une constante dépendante de la vitesse de refroidissement.

Ainsi si on trace $\ln[\alpha(T)/(1-\alpha(T))]$ en fonction de la température T une courbe constituée de deux parties linéaires est obtenue (cf. Figure B.38). La partie linéaire, de coefficient directeur β , située aux températures les plus élevées, est due à la cristallisation primaire alors que la partie située aux températures les plus basses est caractéristique de la cristallisation secondaire. On peut donc considérer que l'intersection entre les asymptotes de ces deux parties linéaires va correspondre à la température finale de la cristallisation primaire.

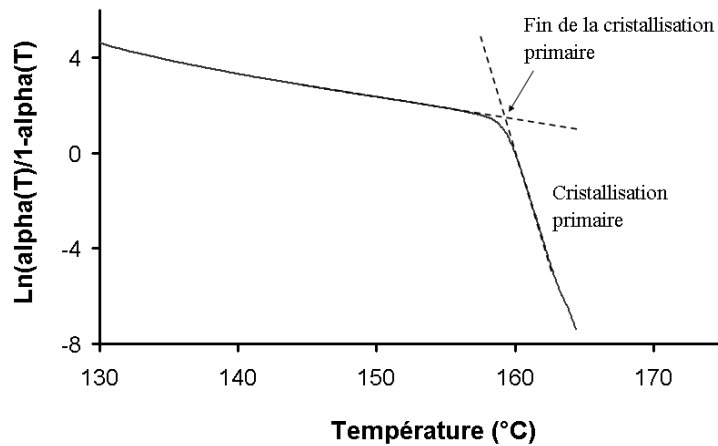


Figure B.38 : Evolution de $\ln\left[\frac{\alpha(T)}{1-\alpha(T)}\right]$ avec la température pour une vitesse de recristallisation de 0.5°C/min

Ainsi, les courbes de taux de transformation en fonction de la température vont pouvoir être normalisées en ne tenant compte que de la cristallisation primaire et plus de la cristallisation secondaire.

Afin de retracer nos courbes expérimentales, l'évolution de β avec la vitesse de refroidissement a été caractérisée. Comme le montre la Figure B.39, la valeur absolue du coefficient β augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue, cela est dû au resserrement de la zone de cristallisation lorsque la vitesse de refroidissement diminue. La variation de β avec la rampe en température peut être considérée comme linéaire. L'équation obtenue est la suivante :

$$\beta = 0.123 \ln(\lambda) - 1.817 \quad \text{Equation B.29}$$

où λ correspond à la vitesse de refroidissement.

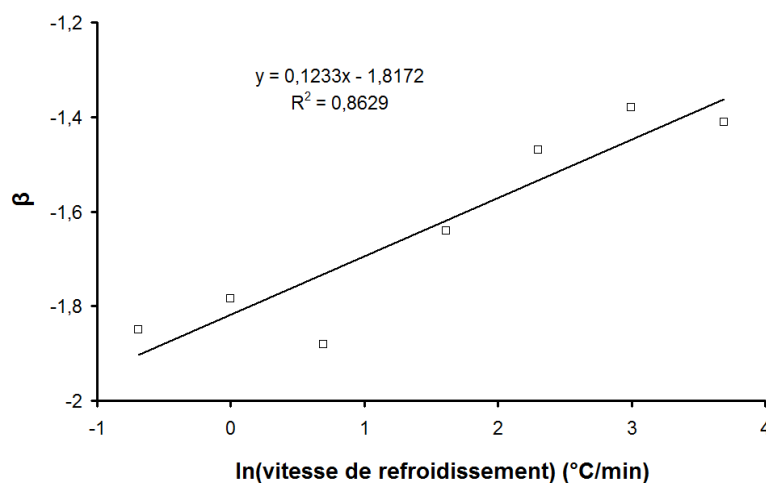


Figure B.39 : Evolution du coefficient β avec la vitesse de refroidissement

L'évolution de la température au maximum du pic de cristallisation $T_{c,max}$ avec la vitesse de refroidissement λ a été caractérisée. On peut remarquer sur la Figure B.40 que cette température diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. De plus on peut

remarquer que la variation de cette température avec $\ln(\lambda)$ peut être très bien représentée par une fonction hyperbole dans l'intervalle de vitesse de refroidissement considérée suivant l'équation :

$$T_{c.\max} = 163.129 - \frac{4.84}{(1 + 0.114 * \ln(\lambda))^{-5000}} \quad \text{Equation B.30}$$

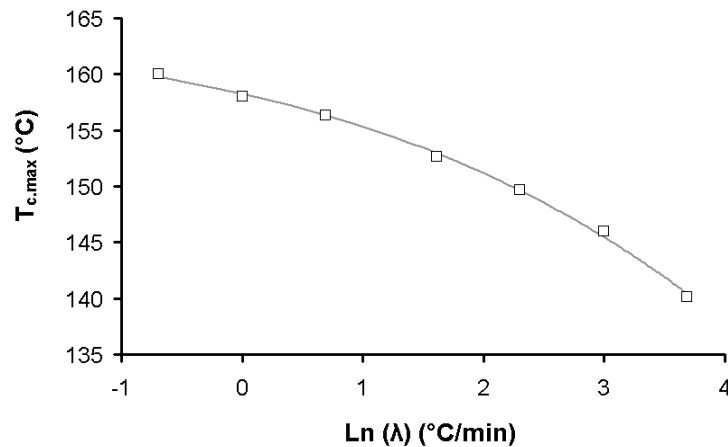


Figure B.40 : Evolution de la température $T_{c.\max}$ avec la vitesse de refroidissement

Grace aux Equations B28, B29 et B30 nous pouvons maintenant calculer le taux de transformation par cristallisation primaire pour chaque vitesse de refroidissement. La Figure B.41 représente l'évolution de ce taux de cristallisation primaire ainsi que sa modélisation par la théorie d'Ozawa. On peut remarquer que le modèle décrit relativement bien la cristallisation primaire du polyamide 12. Cependant un décalage allant jusqu'à 2°C est observé entre les valeurs expérimentales des températures et le modèle.

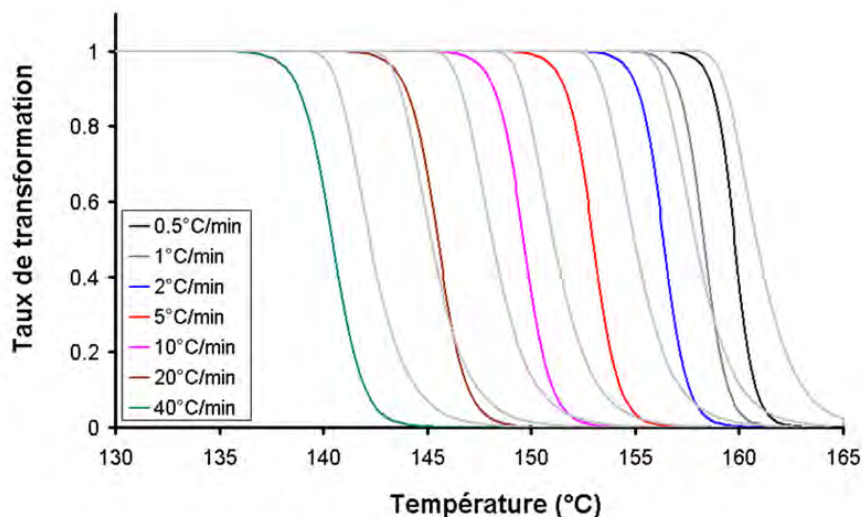


Figure B.41 : Modélisation par la théorie d'Ozawa de la cristallisation primaire du polyamide 12 à différentes vitesses de refroidissement constantes

Comme évoqué précédemment, les calculs de l'exposant d'Avrami n et de la constante k_{Ozawa} ont été réalisés en traçant $\log(-\ln(1-\alpha(T)))$ en fonction de $\log(\lambda)$ pour différentes températures. Pour chaque température, seulement deux températures de refroidissement nous ont permis d'obtenir un taux de transformation, et ce en raison de vitesses de refroidissement trop éloignées. Ainsi, les coefficients d'Avrami et les constantes d'Ozawa ont été obtenus en traçant des droites avec seulement deux points. Pour obtenir des résultats plus satisfaisants il aurait fallu obtenir au moins trois taux de transformation pour chaque température. Par conséquent, une deuxième méthode a été employée pour modéliser la cristallisation à vitesse de refroidissement constante.

Pour ce faire, $\ln(k_{Ozawa}(T))$ a tout d'abord été écrit sous la forme d'un polynôme du quatrième degré. Les coefficients du polynôme ont été ajustés de façon à minimiser l'écart entre les données calculées et les données issues des mesures en DSC. Les données utilisées ici sont les taux de transformation normalisés, c'est-à-dire sans la cristallisation secondaire. A partir du polynôme $\ln(k_{Ozawa}(T))$ obtenu, la constante d'Avrami $k(T)$ a été calculée suivant l'Equation B.31. La Figure B.42 présente l'évolution de $\ln(k)$ obtenue à l'issue de l'analyse de la cristallisation isotherme et de l'Equation B.9 pour la cristallisation à vitesse de refroidissement constante. On peut remarquer qu'il y a un très bon accord entre les deux séries d'expériences. Cela dit, le polynôme de degré quatre choisi ne décrira la fonction $k_{Ozawa}(T)$ que dans la plage de température correspondant à nos analyses. En effet, théoriquement $\ln(k_{Ozawa}(T))$ doit tendre vers un plateau lorsque T tend vers T_g et vers $-\infty$ lorsque T tend vers T_f° . Ainsi l'amorce de diminution de $\ln(k(T))$ aux faibles températures provient de la forme du polynôme utilisé pour la régression et non d'un fait expérimental.

$$k = \left[-\frac{d \left(\exp(aT^4 + bT^3 + cT^2 + dT + e) \right)^{1/n}}{dT} \right]^n \quad \text{Equation B.31}$$

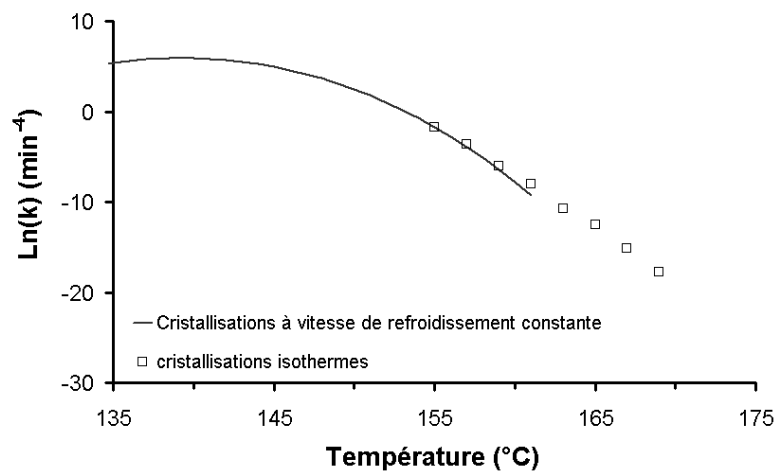


Figure B.42 : Cristallisations isothermes exploitées par la théorie d'Avrami, et cristallisations à vitesse de refroidissement constante exploitées par la théorie d'Ozawa

L'évolution de $\ln(k_{Ozawa})$ avec la température peut également être décrite par une fonction hyperbole correspondant à l'Equation B.32. Pour modéliser la cristallisation à vitesse de refroidissement constante, cette fonction a été préférée au polynôme de quatrième degré, entre autre parce qu'elle présente l'avantage de ne pas dériver aux extrémités. De plus, la détermination d'une solution pour cette équation, ce qui sera nécessaire au tracé du diagramme TTT (cf. partie B.4.3), est beaucoup plus simple que pour un polynôme du quatrième degré. Toutefois, sa dérivée ne décrit pas correctement les variations de k avec la température c'est pourquoi elle n'a pu être utilisée pour tracer la Figure B.42.

$$\ln(k_{Ozawa}) = 19.35 - \frac{5.65 \cdot 10^{-9}}{(1 + 0.02T)^{-15.38}} \quad \text{Equation B.32}$$

Les taux de transformation pour chaque vitesse de refroidissement ont pu être calculés grâce à l'Equation B.33 et pour une valeur de n égale à 4. Les résultats sont présentés sur la Figure B.43 pour les taux de transformation correspondant à la cristallisation primaire et secondaire, et sur la Figure B.44 pour les taux de transformation correspondant à la cristallisation primaire uniquement. On remarque une nette amélioration de la modélisation notamment aux faibles vitesses de refroidissement. Aux vitesses de refroidissement les plus élevées la cinétique de cristallisation issue du modèle est plus lente que celle issue de l'expérience.

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left(- \frac{\exp \left(19.35 - \frac{5.65 \cdot 10^{-9}}{(1 + 0.02T)^{-15.38}} \right)}{\lambda^n} \right) \quad \text{Equation B.33}$$

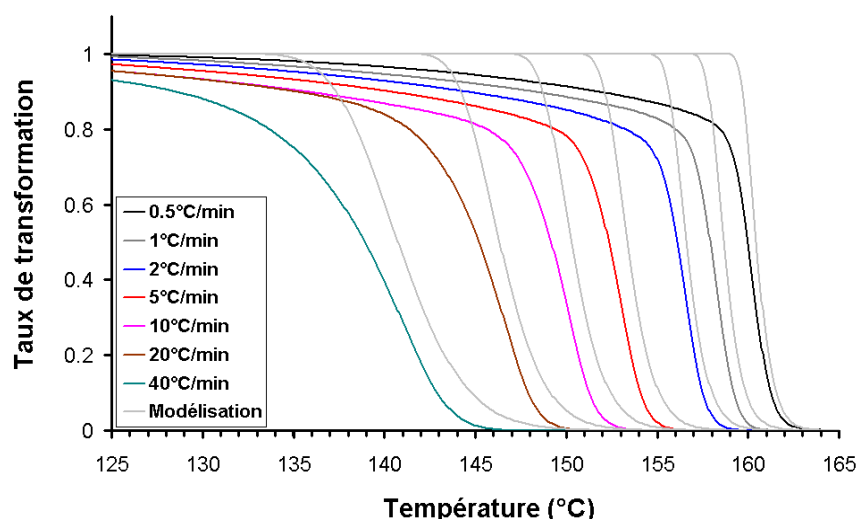


Figure B.43 : Modélisation de la cristallisation primaire et secondaire du polyamide 12 par la théorie d'Ozawa, pour $n=4$, à différentes vitesses de refroidissement constantes

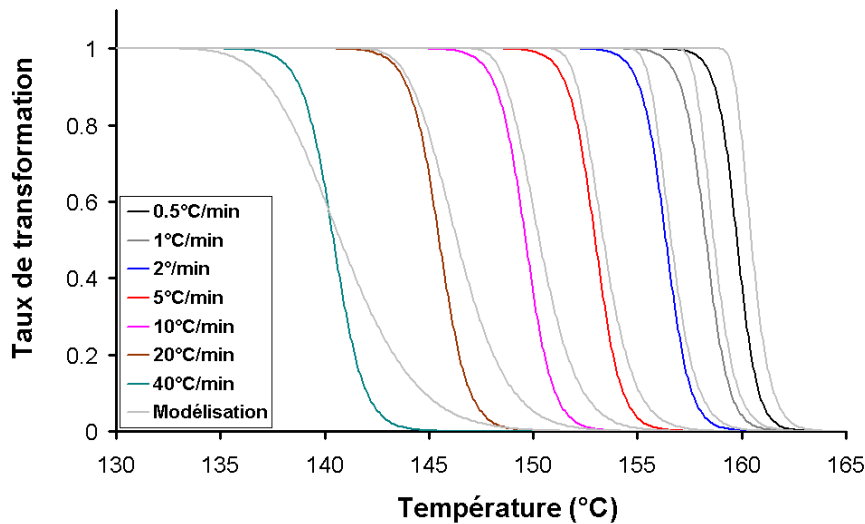


Figure B.44 : Modélisation de la cristallisation primaire du polyamide 12 par la théorie d'Ozawa, pour $n=4$, à différentes vitesses de refroidissement constantes

III.4. Construction des diagrammes TTT relatifs à la cristallisation du polyamide 12

Il est primordial de connaître l'état physique du polymère à chaque instant de la phase de refroidissement du procédé de frittage laser. En effet une recristallisation trop rapide va causer des problèmes d'adhésion entre les couches ainsi qu'une déformation des pièces due à un retrait non uniforme au sein de la pièce en cours de fabrication. En outre, plus le polymère restera longtemps à l'état fondu plus les phénomènes d'interdiffusion et d'interpénétration seront favorisés.

Les diagrammes temps-température-transformation vont permettre une représentation plus lisible des modèles de cristallisation développés précédemment.

La Figure B.45 représente le diagramme TTT de la cristallisation isotherme du polyamide 12. Ce diagramme est tracé pour des valeurs allant de 100°C à 173°C et, au vu des résultats du modèle par rapport à l'expérience, peut être considéré comme réaliste au moins dans la zone de température de l'analyse expérimentale.

Ainsi, pour le polyamide 12 étudié, on peut estimer que, dans un état de surfusion à 170°C, la cristallisation débutera après environ 90 minutes et durera environ 7 heures, alors qu'à 150°C celle-ci débutera au bout de 20 secondes et finira après 1 minute 30 environ.

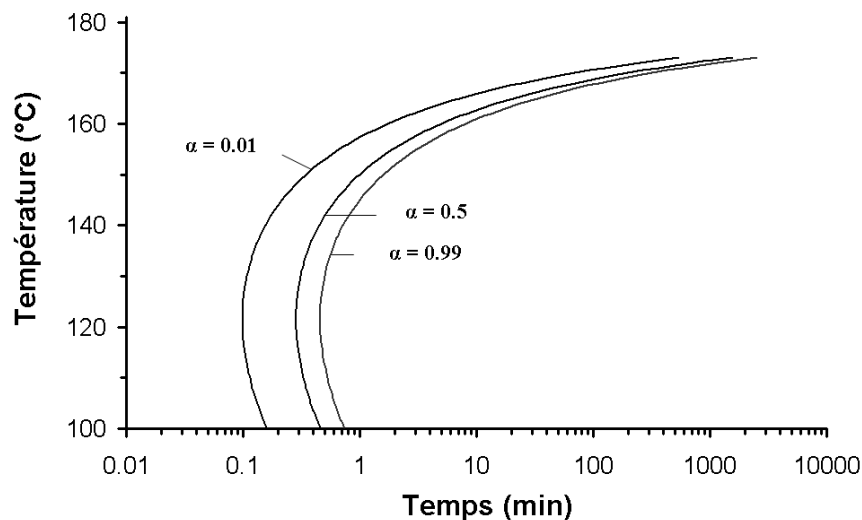


Figure B.45 : Diagramme Temps-Température-Transformation du polyamide 12 en conditions isothermes

La Figure B.46 représente le diagramme TTT de la cristallisation non isotherme du polyamide 12. Pour tracer ce diagramme il a fallu tout d'abord calculer la constante d'Ozawa pour différents taux de transformation et à différentes vitesses de refroidissement. Ensuite, connaissant la constante d'Ozawa, la température correspondant à un taux de transformation donné a été calculée. Sur le diagramme de la Figure B.46 les courbes verticales annotées représentent les iso-vitesses de refroidissement (exprimées en °C/min). La température initiale a été fixée à 220°C, une autre température provoquerait un décalage sur l'échelle du temps. Ainsi dans notre cas on peut voir qu'à une vitesse de refroidissement de 2°C/min, la cristallisation se déroulera entre 160°C et 155°C.

Ce diagramme ne prend pas en compte la cristallisation secondaire, de plus l'effet d'inertie thermique est lui aussi négligé. Ainsi l'extrapolation de ce diagramme pour des vitesses de refroidissement plus élevées est à considérer avec prudence. Toutefois, dans le cas de la cristallisation lors du frittage laser, les vitesses de refroidissement restent relativement faibles et donc ce diagramme TTT correspond a priori au domaine d'application.

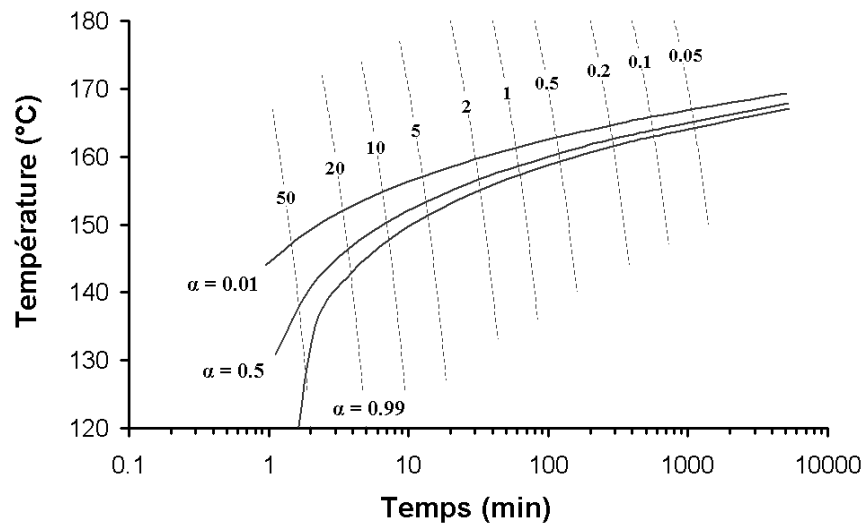


Figure B.46 : Diagramme Temps-Température -Transformation du polyamide 12 en conditions non-isothermes

III.5. Conclusion

Cette partie de notre étude nous permet de mieux appréhender le phénomène de cristallisation au cours du procédé de frittage et ce, en tenant compte des différentes températures de régulation dans la machine ainsi que de la température atteinte dans la matière après le passage du laser.

En effet, les diagrammes TTT nous permettent de déterminer le début et la fin de la cristallisation pour différentes températures et vitesses de refroidissement. Or, nous savons que la surface du lit de poudre du bac de fabrication est préchauffée à une température de 173°C. A cette température, la cristallisation ne devrait commencer qu'après une durée supérieure à environ 90 minutes. Ainsi, avant l'étalement d'une nouvelle couche, aucune cristallisation ne devrait intervenir dans les couches supérieures de la pièce frittée. Avant d'être étalée, la poudre est préchauffée à 130°C. Sachant que cette poudre va entrer en contact tout d'abord avec la surface du lit de poudre puis avec le polymère fondu, dont la température a atteint au moins le point de fusion du polyamide 12 (environ 180°C), on peut penser que la température atteinte dans la couche de surface au moment de l'étalement au dessus du polymère fondu et avant le passage du laser avoisinera les 160°C. Rietzel et al [Rietzel 2011] ont étudié expérimentalement et par modélisation les températures atteintes à la surface du lit de poudre lors du passage du laser et lors de l'étalement. Ils ont mesuré des températures supérieures à 160°C après l'étalement d'une nouvelle de couche de poudre sur une surface fondue. Or, à 160°C la cristallisation ne débutera qu'au bout de 2 minutes. Par conséquent, le second passage du laser, destiné à fondre la couche de poudre qui vient d'être étalée, interviendra avant le début de la cristallisation de la couche précédente³³. On peut également penser que ce second passage aura pour effet d'augmenter la température de la couche la plus profonde. Celle-ci se retrouvant isolée de la surface du lit de poudre par la couche suivante, elle restera donc à une température supérieure à 160°C et donc ne cristallisera qu'après la construction d'un grand nombre de couches.

Par conséquent, cette recristallisation très lente explique les taux de cristallisation élevés obtenus pour les pièces frittées ainsi que la grande taille des sphérolites observés. De plus, lorsque nous aurons une idée précise des températures atteintes (par le biais de l'expérimentation ou de la modélisation) au sein des pièces au cours de leur fabrication, les modèles développés dans ce paragraphe permettront de savoir à quel moment le polymère commence à cristalliser. Ainsi un ajustement des différents paramètres du procédé pourra être entrepris afin d'éviter une cristallisation trop rapide et donc une distorsion des pièces.

³³ La durée d'un cycle de frittage d'une couche de poudre dépend de la surface à balayer par le laser mais reste toujours brève, inférieure à une minute.

IV. Le phénomène de consolidation au cours du frittage laser du polyamide 12

Il existe deux phénomènes principaux qui limitent la consolidation pendant le frittage laser :

- L'absence de forces autre que la gravité et la capillarité. Ceci explique en grande partie la présence de porosités au sein des pièces. Un des paramètres importants à contrôler pour éviter la formation d'un trop grand volume de porosité est donc la viscosité. C'est ce qui explique en partie la différence de densité entre les pièces frittées avec des polymères amorphes et semi-cristallins [Childs 1999, Childs 2001, Ho 2003].

- La faible durée de chauffage de la poudre, due au balayage du laser. Ce problème implique que la poudre polymère doit pouvoir fondre ou ramollir très rapidement.

Par conséquent, la consolidation des pièces au cours du frittage va être dépendante de deux phénomènes concomitants : l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires, et la coalescence des grains de poudre. L'objectif de cette étude est donc de déterminer les temps caractéristiques de diffusion des chaînes dans leur milieu et de déterminer le temps de coalescence de deux grains de poudre. Ces temps seront ensuite confrontés à ceux correspondant à la durée d'un cycle de fabrication, i.e. la durée de frittage d'une couche de poudre (environ 30 secondes).

IV.1. Etude expérimentale : temps de relaxation du polyamide 12

Cette étude expérimentale va s'attacher à caractériser la zone terminale ou zone d'écoulement. Le comportement du polymère dans cette zone est attribué à la relaxation d'ensemble des chaînes correspondant au mouvement de diffusion (reptation) de chaque macromolécule dans un réseau constitué par les nœuds topologiques des chaînes voisines. Afin de caractériser cette zone terminale, des mesures rhéologiques en mode oscillatoire à déformation contrôlée ont été réalisées. Au cours de ce type de mesures, la zone terminale correspond au domaine des basses fréquences. Le temps de relaxation caractéristique de ce domaine représente le temps de relaxation associé à l'ensemble de la macromolécule et donne donc accès au temps de reptation des chaînes. Ce temps de reptation τ_{rep} nous intéresse particulièrement car il représente le temps nécessaire à la disparition de l'interface entre les grains de poudre à l'état fondu. En effet, lors de la mise en contact de deux surfaces de polymères miscibles au dessus de leur transition vitreuse, l'évolution de la profondeur de pénétration des molécules à

l'interface est de la forme $\lambda(t) \propto \left(\frac{t}{\tau_{rep}} \right)^n$ [De Gennes 1971, Bousmina 1998]. Dans le

contexte du « soudage » de polymères, une propriété macroscopique (mécanique) donnée P peut être raisonnablement considérée comme proportionnelle à la densité d'enchevêtrements ou de liens qui se sont établis au travers de l'interface. Cette densité est proportionnelle au

temps de soudage qui est lui-même proportionnel au temps de diffusion $P(t) \propto \left(\frac{t}{\tau_{rep}} \right)^n$.

dépend de la concentration initiale d'extrémités de chaînes à la surface du polymère avant contact [De Gennes 1971].

IV.1.1. Analyses viscosimétriques dans la zone terminale

Afin d'obtenir les temps de relaxation terminaux, une analyse rhéologique dynamique a été entreprise sur le polyamide 12 constituant la poudre Innov PA, à l'état fondu. Les masses molaires moyennes de ce grade sont présentées dans le Tableau B.6.

M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p
19300	118700	6.15

Tableau B.6 : Masse molaire du polyamide 12 Innov PA

La caractérisation rhéologique a été effectuée aux faibles déformations dans le cadre de la viscoélasticité linéaire, en utilisant un rhéomètre à déformation imposée, de type ARES[®] (TA Instruments) en géométrie plan/plan (cf. Figure B.47). L'échantillon était constamment maintenu sous flux d'azote afin d'éviter la thermo-oxydation du polymère. Au cours de cette caractérisation un balayage en fréquence a été effectué entre 100 et 0.05 rad/s pour des températures allant de 170°C à 230°C. Lors de ces essais les échantillons ont été tout d'abord portés à 200°C pendant 5 minutes afin d'éliminer tout les nuclei et donc d'éviter une recristallisation trop rapide au cours du test lorsque celui-ci se déroulait à une température inférieure à T_f° ³⁴. Au cours de ces balayages en fréquence les parties réelle et imaginaire $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$, ainsi que la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ ont été mesurées en fonction de la fréquence de sollicitation ω .

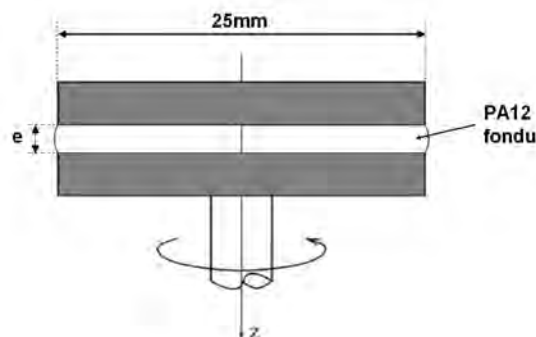


Figure B.47 : Rhéomètre à plateaux parallèles

³⁴ T_f° représente la température de fusion thermodynamique et vaut 187°C selon Aharoni [Aharoni 1997]

Les échantillons utilisés pour ces essais rhéologiques ont été préparés à partir de plaques d'environ 1 mm d'épaisseur obtenues par compression à chaud à 200°C à partir de la poudre Innov PA. Des disques de 25 mm de diamètre ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce, puis séchés pendant 60 heures à 80°C sous vide.

IV.1.2. Détermination de la stabilité thermique et du domaine linéaire

La stabilité thermique du polyamide 12 a été caractérisée pour une température de 250°C, une fréquence de 1 rad/s et une déformation de 2%. L'évolution du module de conservation en fonction du temps est présentée sur la Figure B.48. Une légère augmentation de G' est observée pour cette température, mais celle-ci reste peu significative. On peut donc considérer que dans la gamme de températures que nous explorerons (170 à 230°C), le polymère restera stable sur la durée des tests effectués (un balayage en fréquence dure entre 5 et 10 minutes environ).

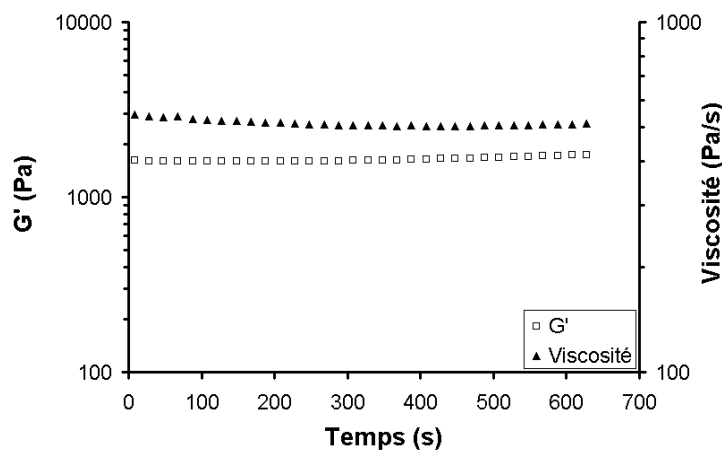


Figure B.48 : Evolution de G' en fonction du temps pour une température de 250°C, une fréquence de 1 rad/s et une déformation de 2%

L'analyse du comportement viscoélastique linéaire d'un polymère en fonction de la fréquence et de la température constitue une caractérisation indispensable pour l'interprétation de ses propriétés macroscopiques et moléculaires. La détermination du domaine linéaire s'effectue par l'observation de l'évolution des modules de conservation G' ou de perte G'' lors d'un accroissement de l'amplitude de la déformation à fréquence d'oscillation constante. D'un point de vue physique, le concept de viscoélasticité linéaire sous-entend que l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation ; on suppose, en particulier, que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires (dans le cas des polymères) sont négligeables et ne modifient pas les propriétés du milieu. La Figure B.49 représente le module G' en fonction de l'amplitude de la déformation, lors de mesures effectuées à la fréquence de 100 rad/s. Un comportement linéaire est observé jusqu'à une déformation d'environ 30%.

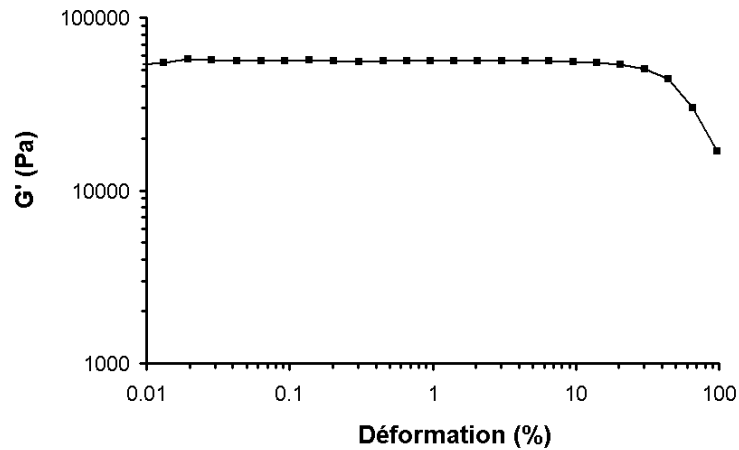


Figure B.49 : Evolution du module G' de l'Innov PA en fonction de la déformation pour une fréquence de 100 rad/s et à une température de 200°C

Le domaine linéaire s'élargit lorsque la fréquence diminue. Par conséquent, et compte tenu des résultats obtenus lors des balayages en déformation, les essais de balayage en fréquence seront effectués pour une déformation de 10% afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire à toutes les fréquences et toutes les températures.

IV.1.3. Détermination des temps de relaxation caractéristiques de la zone terminale

Il faut noter qu'un test dynamique à une fréquence angulaire ω est équivalent à une expérience transitoire pendant un temps $t = 1/\omega$. On utilisera par la suite le terme abrégé de « fréquence » pour désigner ω .

Les mesures par chromatographie d'exclusion stérique ont révélé que le polyamide 12 constituant la poudre Innov PA était très polydisperse. Ainsi, les temps de relaxation caractéristiques de la zone terminale ne seront en réalité que le reflet d'un spectre de relaxations des chaînes de différentes longueurs constituant le polymère.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer ces temps de relaxation :

- λ_w déterminé par les pentes limites à fréquence nulle des courbes des modules de perte et de conservation en fonction de la fréquence,
- λ_0 déterminé par le diagramme de Cole-Cole,
- $\lambda_{Carreau}$ déterminé par l'ajustement des paramètres de la loi de Carreau pour décrire les données expérimentales de $\eta^*(\omega)$.

Ces différents temps correspondent à la relaxation de la chaîne macromoléculaire sur toute sa longueur. Ils sont théoriquement équivalents mais cela n'est pas toujours vérifié expérimentalement.

IV.1.3.1. Evolution de G' et G'' avec la fréquence

D'après Graessley [Graessley 1971] le temps de relaxation terminal λ_w est donné par la loi $\lambda_w = J_0^e \eta_0$. Or dans la zone terminale, à basse fréquence, les modules G' et G'' ont une dépendance par rapport à la fréquence qui obéit aux relations :

$$G''(\omega) = \eta_0 \omega \quad \text{Equation B.34}$$

et

$$G'(\omega) = \eta_0^2 J_0^e \omega^2 \quad \text{Equation B.35}$$

avec η_0 la viscosité newtonienne et J_0^e la complaisance d'équilibre.

Par conséquent, si ces relations sont vérifiées et que la viscosité limite est connue, le calcul du temps de relaxation terminal peut être envisagé.

Afin d'identifier le domaine de fréquence correspondant à la zone terminale, les logarithmes des modules G' et G'' ont été représentés en fonction de $\ln(\omega)$ pour toutes les températures que nous avons explorée. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure B.50.

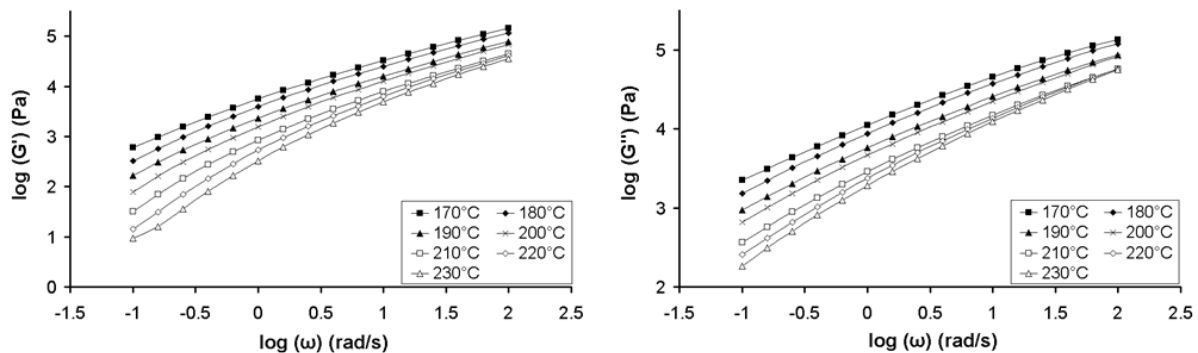


Figure B.50 : Evolution des modules de perte et de conservation en fonction de la fréquence

Il apparaît que pour les faibles fréquences les pentes des courbes correspondant à G' et G'' (en échelle log-log) ne sont pas proches de 2 et 1 respectivement, mais bien plus faibles notamment pour les températures les plus basses. Ainsi pour déterminer λ_w il faudrait réaliser des essais de fluage afin de travailler sur une gamme de temps plus long.

Par conséquent, afin d'obtenir des points à des gammes de fréquences plus basses pour les températures les plus faibles, et ainsi avoir accès aux portions de courbes dont les pentes correspondent à 2 et 1 pour G' et G'' , nous avons tracé des courbes maîtresses. Ces courbes ont pu être tracées grâce à l'équivalence temps température qui permet la superposition des variations des fonctions viscoélastiques en fonction de la fréquence par translation suivant les deux axes. Cependant, le facteur multiplicatif le long de l'axe des modules (qui devient un facteur de translation verticale en échelle logarithmique), est lié à la variation du produit de la masse volumique et de la température absolue, en fonction de la température. Dans la gamme de températures couramment explorée, la quantité $\rho.T$ varie très peu, et seul le facteur de glissement le long de l'axe des fréquences est en général pris en compte.

L'explication physique de cette notion consiste à considérer que les mouvements moléculaires, caractérisés par un temps de relaxation donné, sont favorisés par l'agitation thermique. Dans ces conditions, un phénomène se produisant en un temps donné à une température donnée se produira nécessairement en un temps plus court à une température plus élevée (les temps de relaxation diminuent lorsque la température augmente). Ainsi, l'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures T sur une courbe choisie comme référence (température de référence T_0) par une translation horizontale d'un facteur $\log(a_T)T_0$. Ceci correspond à un changement d'échelle de fréquence (ou de temps) pour chaque température. Le facteur $(a_T)T_0$ est appelé facteur de translation thermique. Il dépend seulement de la température T et de la température de référence T_0 . Les courbes maîtresses des modules G' et G'' obtenues pour une température de référence de 170°C sont présentées sur la Figure B. 51.

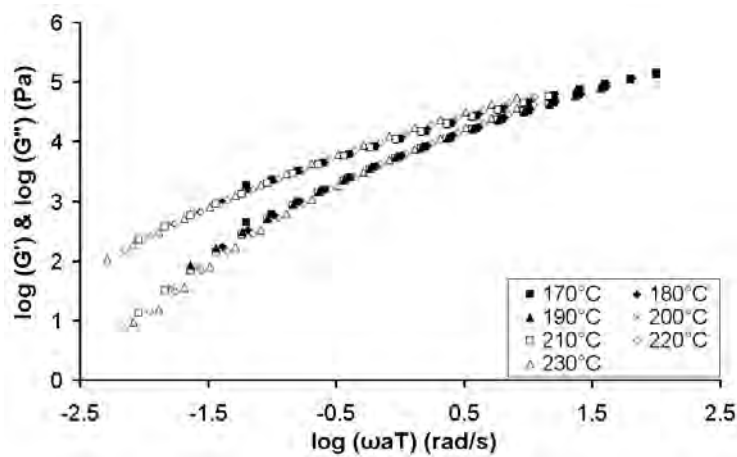


Figure B. 51 : Courbes maîtresses du module de conservation G' et du module de perte G'' pour une température de référence égale à 170°C

Ces courbes maîtresses ont donc permis d'obtenir graphiquement le temps de relaxation λ_w qui est théoriquement le temps le plus long atteignable. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau B.7. Ainsi on observe une variation du temps de relaxation terminal de 5 secondes à 0.3 seconde entre 170°C et 230°C.

Température (°C)	170	180	190	200	210	220	230
λ_w (s)	4.9	3.7	2.2	1.6	0.8	0.6	0.3

Tableau B.7 : Temps de relaxation terminaux obtenus à partir des pentes limites à fréquence nulle des courbes maîtresses des modules de perte et de conservation

IV.1.3.2. Représentation de Cole-Cole

K. S. Cole et R. H. Cole ont proposé l'expression de la viscosité dynamique suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (j\omega\lambda_0)^{1-h}} \quad \text{Equation B.36}$$

où η_0 désigne la viscosité newtonienne limite du polymère fondu, λ_0 un temps de relaxation caractéristique et h un paramètre de distribution des temps de relaxation ($0 \leq h < 1$, plus la distribution est large et plus h tend vers 1).

Le tracé du diagramme de Cole-Cole consiste à représenter $\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$. La courbe obtenue présente une forme en arc de cercle d'où peuvent être tirés les trois paramètres suivants :

- La viscosité η_0 correspond à la plus grande des deux valeurs d'intersection entre l'arc de cercle et l'axe des abscisses.
- Le temps de relaxation λ_0 correspond à l'inverse de la fréquence obtenue pour la valeur maximale de η'' .
- Le paramètre h peut être déterminé graphiquement en mesurant l'angle entre le rayon du cercle passant par le point de coordonnées (0, 0) et l'axe des abscisses. Cet angle vaut $h \frac{\pi}{2}$.

La Figure B.52 présente la représentation de Cole-Cole pour les différentes températures.

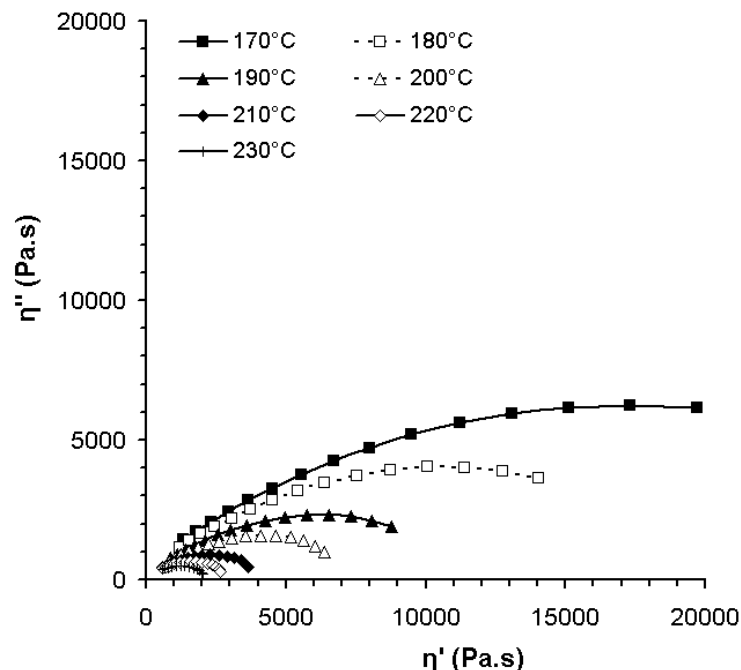


Figure B.52 : Représentation de Cole-Cole pour les différentes températures

Cette représentation a permis de mesurer les temps de relaxations terminaux λ_0 pour les différentes températures. Le Tableau B.8 récapitule les résultats obtenus. Les temps de relaxation λ_0 obtenus sont plus courts que les temps de relaxation λ_w , et leur évolution est plus

marquée aux plus basses températures que pour λ_w . Toutefois, les valeurs restent tout à fait du même ordre de grandeur dans ces deux tableaux.

Température (°C)	170	180	190	200	210	220	230
$\lambda\theta$ (s)	4	1.9	1.3	0.7	0.5	0.2	0.1

Tableau B.8 : Temps de relaxation terminaux obtenus grâce à la représentation de Cole-Cole pour les différentes températures

IV.1.3.3. Evaluation de la viscosité à cisaillement nul et temps de relaxation de Carreau

La viscosité limite à fréquence nulle η_0 est obtenue dans des conditions où chaque molécule a relaxé. Elle dépend fortement de la masse molaire et de la température. η_0 a été calculée par ajustement des courbes de la viscosité en fonction de la fréquence pour les différentes températures étudiées en utilisant l'équation de Carreau-Yasuda [Carreau 1972] :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\lambda\omega)^a \right]^{(n-1)/a} \quad \text{Equation B.37}$$

avec λ le temps caractéristique de transition entre le régime newtonien et le régime pseudo-plastique, a un paramètre indiquant la courbure de cette transition et $(n-1)$ l'exposant dans la région de η décrite par la loi de puissance.

Les courbes de viscosité mesurée en fonction de la fréquence pour les différentes températures, ainsi que les courbes obtenues avec le modèle de Carreau et Yasuda, sont représentées sur la Figure B.53.

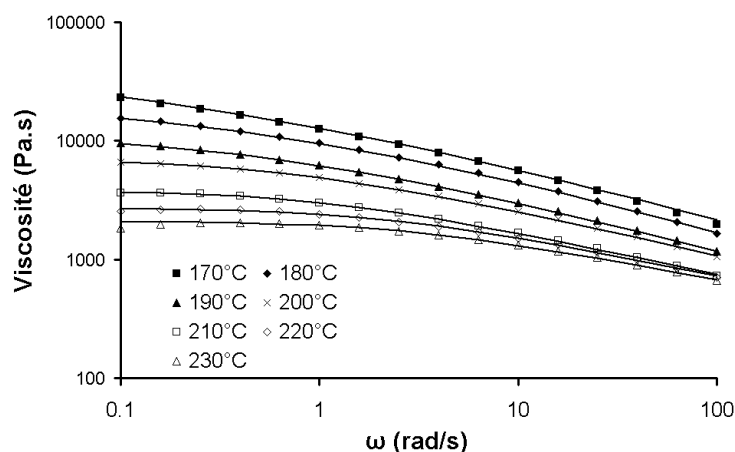


Figure B.53 : Variation de la viscosité en fonction de la fréquence pour les différentes températures étudiées. Les lignes représentent la modélisation des courbes expérimentales à l'aide du modèle de Carreau-Yasuda

La viscosité newtonienne ainsi que les paramètres λ , n et a ont été déduits par la méthode de Levenberg-Marquardt (méthode de régression non linéaire et d'optimisation basée sur le principe de la méthode des moindres carrés). Ces différents paramètres sont regroupés dans le

Tableau B. 9. Le paramètre λ correspond au temps de relaxation de la loi de Carreau, $\lambda_{Carreau}$, et donc au temps de relaxation caractéristique de la zone terminale. On remarque que ce temps est du même ordre de grandeur que celui déduit du diagramme de Cole-Cole et des courbes de variation de G' et G'' avec la fréquence.

Température (°C)	170	180	190	200	210	220	230
η_0 (Pa.s)	50000	22313	12276	7269	3805	2726	2093
λ	5.4	1.9	1.9	1.3	1.0	0.5	0.4
a	0.37	0.48	0.57	0.79	1.07	1.09	1.13
n	0.52	0.52	0.56	0.61	0.65	0.67	0.69

Tableau B. 9 : Coefficients de la loi de Carreau-Yasuda pour les différentes températures

La loi d'Arrhénius permet de décrire l'évolution de la viscosité limite newtonienne à l'état fondu avec la température. Cette équation est de la forme suivante :

$$\eta(T) = \eta(T_0) \exp \left[\frac{E_v(T)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{Equation B.38}$$

avec $E_v(T)$ l'énergie d'activation apparente pour l'écoulement dans un domaine de température autour de T_0 (température prise comme référence), $\eta_0(T_0)$ et $\eta_0(T)$ sont les viscosités à cisaillement nul aux températures T_0 et T respectivement, et R la constante des gaz parfaits.

Cette équation a été utilisée pour calculer la dépendance en température de la viscosité limite obtenue par le modèle de Carreau, la courbe obtenue est représentée sur la Figure B.54.

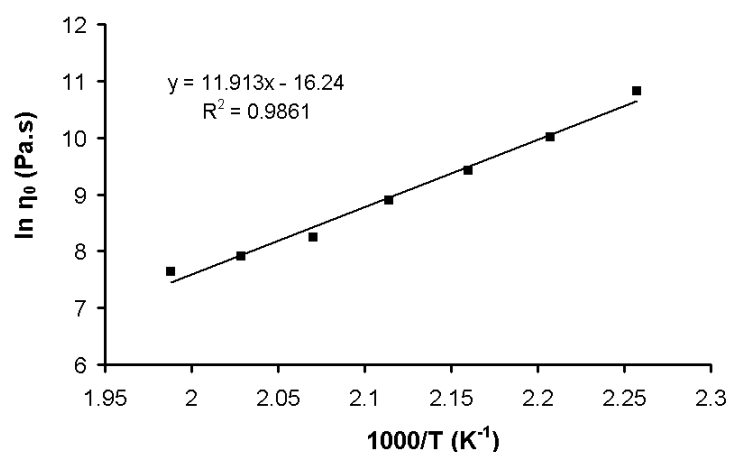


Figure B.54 : Dépendance en température de la viscosité limite du polyamide 12 constituant l'Innov PA

L'énergie d'activation dans le domaine de température considéré est égale à 99 kJ/mol, cette valeur est relativement plus élevée que celle trouvée dans la littérature, située à 60 kJ/mol [Mehta 1999].

IV.1.4. Comparaison entre les temps d'interdiffusion et la durée de mise en forme du polymère lors du procédé

En principe, le temps de reptation τ_{rep} devrait caractériser les relaxations aux temps les plus longs, puisque la reptation implique la relaxation de la chaîne entière. Par conséquent, on peut supposer que les temps de relaxation déterminés par l'intermédiaire des pentes limites à fréquence nulle des modules de perte et de conservation, du diagramme de Cole-Cole et de l'équation de Carreau correspondent à la reptation des chaînes les plus longues constituant ce polyamide 12. Ces différents temps sont représentés sur la Figure B.55. Il apparaît que ces temps sont tous du même ordre de grandeur ce qui conforte notre hypothèse qu'ils correspondent à la reptation de chaînes de longueur équivalente. Le temps de désengagement pour les chaînes les plus longues du polyamide 12 étudié ici est donc au maximum de l'ordre de six secondes pour des températures supérieures à 170°C.

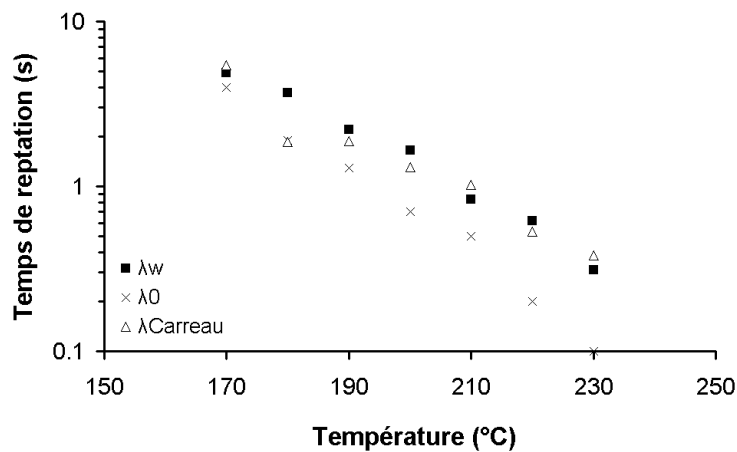


Figure B.55 : Evolution du temps de reptation du polyamide 12 en fonction de la température

Sachant qu'au cours du frittage laser la température de préchauffage est de l'ordre de 170°C et que le temps de fabrication d'une couche est d'environ 30 secondes, la durée de séjour du polymère à l'état fondu est largement suffisante pour permettre l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires et donc pour faire disparaître l'interface entre les grains de poudre.

IV.2. Etude et modélisation de la coalescence de grains de polyamide 12 fondu

Une fois l'estimation du temps de diffusion effectuée, le calcul du temps nécessaire à la coalescence totale revient à estimer le temps minimum au cours duquel le polyamide 12 doit rester à l'état fondu lors du procédé afin d'obtenir une consolidation suffisante entre les grains de poudre.

IV.2.1. Détermination de l'énergie de surface

Les mesures d'énergies de surface ont été faites grâce à l'appareil Digidrop de la société GBX, par la méthode de la goutte posée. L'appareillage permet de mesurer l'angle de contact situé à droite et à gauche de la goutte avant d'en faire la moyenne. Les tensions de surface ont été caractérisées pour différentes températures, grâce à deux liquides dont les tensions de surface γ_L sont connues (diiodométhane et éthylène glycol). L'énergie de surface du polymère est donc déterminée grâce à l'équation de Young (cf. Equation B.39) qui considère l'équilibre des forces entre le polymère et sa vapeur, le polymère et le substrat et le substrat et la vapeur (cf. Figure B.56) :

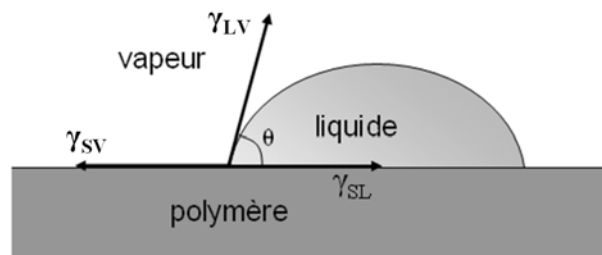


Figure B.56 : Equilibre des forces au point triple polymère-substrat-vapeur

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Equation B.39}$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur respectivement.

Ainsi, les composantes polaire et dispersive du polyamide 12 ont pu être mesurées pour différentes températures, la tension surface correspondant à la somme de ces deux composantes.

Les valeurs de la tension de surface, mesurée sur des plaques en Innov PA injecté, pour des températures allant de 25°C à 120°C, sont représentées en fonction de la température sur la Figure B.57. Une décroissance linéaire de la tension de surface avec la température est constatée. La valeur obtenue de 41.85 mN/m à 20°C est conforme avec la littérature [Omenyi 1981]. La variation linéaire de -0.056 mN/m.K va nous permettre d'extrapoler les valeurs de tension de surface pour d'autres températures et de les intégrer au modèle de coalescence. Il est probable que le passage d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe modifie le coefficient de variation linéaire du polyamide 12 lors de la fusion de celui-ci. Par conséquent

les valeurs extrapolées de ce coefficient pour les températures supérieures au point de fusion seront probablement légèrement inexacts. La mesure de la tension de surface par la méthode de la goutte pendante aurait probablement été plus appropriée pour cette mesure. Faute de pouvoir réaliser ces essais, mais pour vérifier la crédibilité de nos mesures de tension de surface, l'évolution de celle-ci avec la température a également été modélisée par l'intermédiaire du logiciel Material Studio de la société Accelrys. Ce logiciel utilise la théorie Synthia qui, en se basant sur leur structure moléculaire, permet de calculer un grand nombre de propriétés physico-chimiques des polymères. Cette théorie ne tient pas compte de la cristallinité des polymères, les valeurs calculées correspondent donc au polyamide 12 amorphe. Les valeurs de tension de surface obtenues entre 25°C et 200°C sont présentées sur la Figure B.57 et la variation linéaire obtenue est la suivante :

$$\gamma = -0.0844T + 42.455 \quad \text{Equation B. 40}$$

avec γ la tension de surface en mN/m et T la température en °C.

On peut remarquer que l'équation obtenue est relativement proche de celle issue de l'expérience. Cela dit, à haute température, la différence de coefficients de variation linéaire va conduire à un écart conséquent entre les tensions de surface calculées avec les deux équations: à 200°C, la valeur mesurée se trouve d'environ 30% supérieure à la valeur donnée par le modèle.

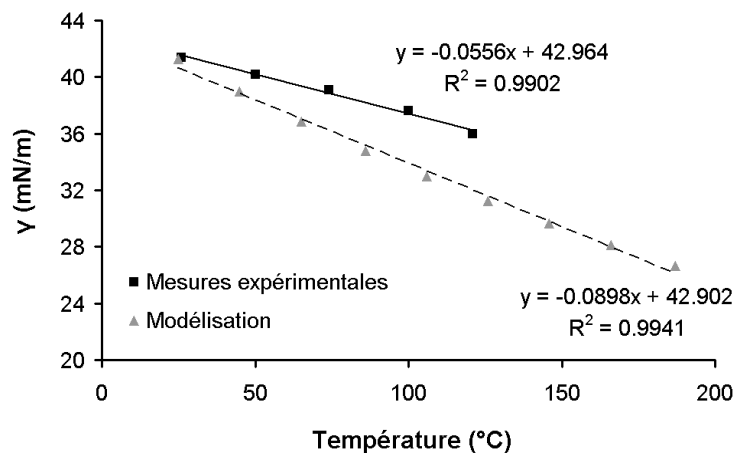


Figure B.57 : Evolution de la tension de surface avec la température pour le polyamide 12 Innov PA

Pérot [Pérot 2006] et Tinson [Tinson 2005] ont montré que la tension de surface avait une influence bien moindre sur la coalescence que la viscosité. Par conséquent l'approximation de la valeur de tension de surface n'aura que peu d'impact sur le calcul du temps de coalescence. Ainsi, c'est l'équation issue de l'expérience qui sera utilisée lors de la modélisation de la coalescence.

IV.2.2. Mesure et calcul du temps de coalescence

IV.2.2.1. Partie expérimentale

L'observation de la coalescence des particules a été effectuée par l'intermédiaire d'un platine chauffante Mettler Thermosysteme FP900 et d'un microscope optique Leica Leitz Labor Lux 12POLIS. La coalescence était filmée et enregistrée à l'aide d'une caméra et du logiciel Virtualdub. Les particules de poudre étaient disposées sur un film de Téflon de quelques microns d'épaisseur afin de s'affranchir au maximum des forces liées à l'adhésion du polymère fondu sur son support, celles-ci pouvant ralentir le processus. La Figure B.58 présente l'évolution de la coalescence de deux particules pour une température de 200°C. Les mesures d'évolution du rapport entre la taille du cou et le rayon des particules (évolution représentée sur la figure B.19) ont été effectuées par analyse d'images à l'aide du logiciel ImageJ. Le processus de coalescence a été étudié pour trois températures différentes ; 180°C, 200°C et 220°C. Pour chaque température au moins trois essais de coalescence ont été réalisés, ceux-ci se sont avérés reproductibles.

Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux issus de la modélisation selon le modèle de Bellehumeur [Bellehumeur 1998].

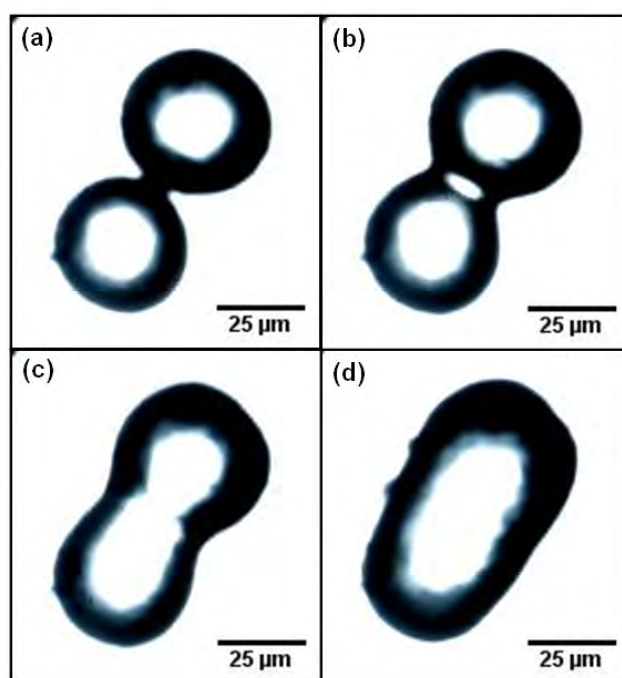


Figure B.58 : Evolution de la coalescence de deux particules pour une température de 200°C. Photo prise au début de la coalescence (a) ($x/r = 0$), et après 5 secondes (b) ($x/r = 0.5$), 15 secondes (c) ($x/r = 0.75$) et 40 secondes (d) ($x/r = 1$)

IV.2.2.2. Modélisation

Le modèle de Bellehumeur [Bellehumeur 1998] décrit l'évolution de l'angle de coalescence défini par l'équation suivante (cf. Figure B.19):

$$\sin(\theta) = \frac{x}{a} \quad \text{Equation B.41}$$

Les paramètres introduits dans ce modèle sont la tension de surface Γ , la viscosité η et le temps de relaxation du matériau λ . L'expression de celui-ci présentée dans la partie B.2.5 est rappelée par l'intermédiaire de l'Equation B.42. Le modèle de Bellehumeur a été vérifié expérimentalement pour différents polymères par Bellehumeur elle-même (polyéthylène basse et haute densité et copolymère éthylène-propylène [Bellehumeur 1998]) ainsi que pour le polypropylène par Pérot [Pérot 2006] dans son travail de thèse. Ce modèle a été développé pour décrire le phénomène de coalescence dans le procédé de rotomoulage mais Pérot a montré ses limites par l'intermédiaire de mesures expérimentales. En effet, le modèle de Bellehumeur décrit la coalescence dans des conditions isothermes pour des grains sphériques dont la viscosité est uniforme sur tout le volume. Or, au cours du procédé de rotomoulage les grains de poudre sont chauffés par la base, la température au sein des grains n'est donc pas uniforme. Ceci implique donc une variation des différents paramètres du modèle avec le temps. Par conséquent, le temps de coalescence entre les grains de poudre au cours du frittage calculé par ce modèle ne sera qu'une indication ou un ordre de grandeur.

$$8(\lambda K_1 \theta')^2 + \left(2\lambda K_1 + \frac{\eta a_0}{\Gamma} \frac{K_1^2}{K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \quad \text{Equation B. 42}$$

avec :

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))}$$

et

$$K_2 = \frac{2^{\frac{5}{3}} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{\frac{4}{3}} (2 - \cos(\theta))^{\frac{5}{3}}}$$

Pour calculer numériquement les solutions x de l'Equation B.42 il faut d'abord résoudre un polynôme du second degré en θ' . Si on pose le premier terme de l'équation égal à ε et le second terme égal à ω , on obtient l'expression de θ' en fonction de λ , η , γ et θ comme le montre l'Equation B.43. Ensuite le logiciel Matlab[®] intègre numériquement cette équation et les solutions sont exportées au format ASCII.

$$\theta' = \frac{-\omega + \sqrt{\omega^2 + 4\varepsilon}}{2\varepsilon} \quad \text{Equation B. 43}$$

Les mesures rhéologiques effectuées dans la partie précédente ont permis de déterminer l'évolution de la viscosité newtonienne avec la température et des temps de relaxations avec la température, permettant ainsi le calcul du rapport x/r pour différentes températures.

IV.2.2.3. Résultats

La Figure B. 59 présente l'évolution du rapport x/r pour trois températures, en confrontant expérience et modélisation. La cinétique de coalescence issue de la modélisation est plus rapide que celle mesurée lors des expériences. Plusieurs raisons, et en particulier les suivantes, peuvent expliquer cet écart :

- Les forces de frottement entre le polymère fondu et la surface de téflon ralentissent le processus de coalescence.
- La valeur de la tension de surface utilisée dans le modèle ne correspond pas à la valeur réelle du polymère fondu.

Malgré cet écart, dans les deux cas il apparaît que le temps de coalescence diminue logiquement lorsque la température³⁵ augmente, ce qui montre l'influence de la viscosité sur ce phénomène.

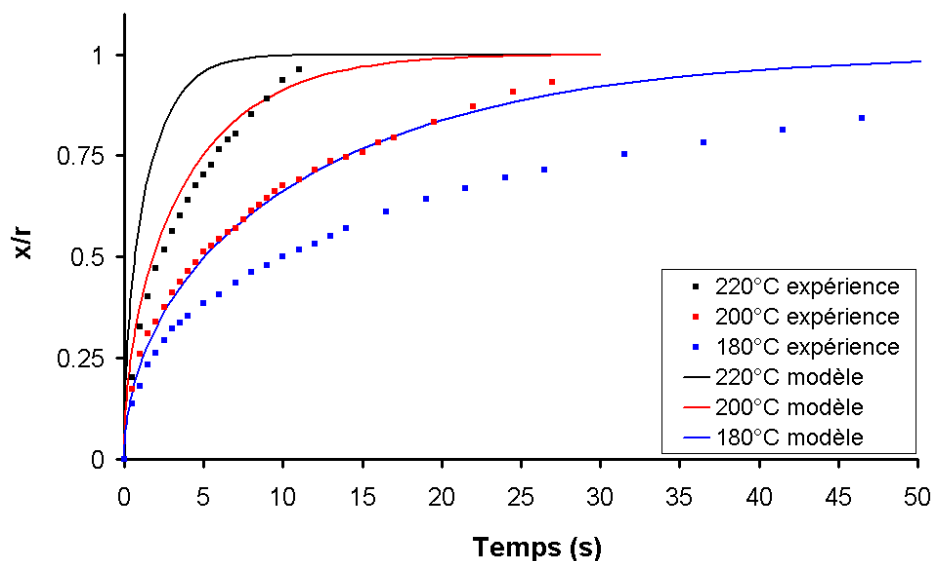


Figure B. 59 : Résultats expérimentaux et prédiction du modèle pour la coalescence de deux particules à trois températures différentes

Pour décrire le processus de densification lors du frittage laser nous pouvons nous référer à celui intervenant lors du rotomoulage des polymères. Ce processus de densification a été décrit par Rao et Throne [Rao 1972] qui se sont basés sur les théories du frittage des poudres métalliques. Selon ces théories, l'obtention d'un matériau homogène à partir de particules de poudre se fait en deux étapes. Dans un premier temps la coalescence débute. Les particules

³⁵ Les trois mesures de coalescence ont été réalisées avec des particules de taille similaire autour de 45µm de diamètre.

commencent à fondre et se collent entre elles. Ainsi, des interfaces et des ponts se créent entre les particules adjacentes jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel. Au cours de cette étape la densité évolue très peu. Ensuite, le processus de coalescence laisse place à celui de la densification lorsque le rapport x/r atteint 0.5. Au cours de cette étape le réseau commence à se resserrer et les vides entre les particules deviennent des bulles. La diminution de la taille de ces bulles, voir leur élimination, va se faire soit par l'évacuation de l'air piégé par rupture de la structure du polymère soit par diffusion ou dissolution des gaz dans le polymère fondu.

Le Tableau B. 10 présente les valeurs de temps obtenus par la modélisation et expérimentalement, correspondant à des valeurs de x/r égales à 0.5 et 0.9, pour les trois températures. Il apparaît, que le processus de coalescence sera remplacé par le processus de densification à partir d'un temps compris entre 3 et 10 secondes pour 180°C. Sachant que le lit de poudre est préchauffé à 173°C lors du procédé de frittage, on peut raisonnablement penser que les températures atteintes au moment du passage du laser seront de l'ordre de 200°C ou supérieures. De plus, la durée du cycle de fabrication, c'est-à-dire le temps entre l'étalement de deux couches de poudre successives, à l'issue duquel le polymère reste fondu, est de l'ordre de 30 secondes. On voit donc ici que même à 180°C, qui est la température de fusion du polyamide 12, le temps de maintien à l'état fondu est suffisant pour permettre la coalescence de tous les grains de la couche considérée.

Ainsi, la coalescence ne semble pas être le facteur limitant l'élimination de la porosité dans les pièces lors du frittage laser. Deux phénomènes vont donc expliquer la présence de porosité dans ces pièces :

- Lorsque la densité d'énergie est suffisante pour fritter correctement, la porosité provient de l'air piégé lors de la formation du réseau tridimensionnel au moment de la première étape de densification. Par la suite les processus de diffusion et de dissolution des gaz ne sont pas suffisants pour supprimer la porosité.

- Lorsque la densité d'énergie est trop faible, la fusion incomplète des grains de poudre situés au voisinage de la face inférieure de la couche étalée empêche leur coalescence. De plus pour la même raison une mauvaise adhésion se crée entre les deux couches successives. Ceci explique la forte concentration de la porosité à l'interface entre les couches. Cette porosité vient s'ajouter à la porosité citée lors du premier point, et elle est d'autant plus difficile à résorber que la fusion est moins complète.

Température (°C)	180	200	220
$x/r = 0.5$			
Temps modèle (s)	5	1.8	0.7
Temps expérience (s)	10	4.8	2.3
$x/r = 0.9$			
Temps modèle (s)	27	9.5	3.5
Temps expérience (s)	58	23.8	9.1

Tableau B. 10 : Confrontation entre modèle et expérience quant à la valeur des temps nécessaires à l'obtention d'un rapport x/r égal à 0.5 et 0.9, pour les différentes températures étudiées

IV.3. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer dans un premier temps que les temps d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires du polyamide 12 qui constituent la poudre Innov PA étaient largement inférieurs à la durée de maintien du polymère à l'état fondu lors du procédé. Ainsi, on peut raisonnablement penser que l'interface entre les grains de poudre est supprimée au cours du frittage.

Dans un second temps, la coalescence de deux particules de poudre a été mesurée expérimentalement et modélisée grâce au modèle de Bellehumeur. Une différence a été observée entre le modèle et l'expérience notamment pour les temps correspondant à la fin de la coalescence. Cela dit, au regard des temps de maintien à l'état fondu, estimés lors de l'étude et la modélisation de la cristallisation de ce polymère, les temps de coalescence obtenus sont suffisamment courts pour permettre la coalescence totale des grains de poudre au sein d'une couche. Pour les faibles densités d'énergie, les températures atteintes dans la zone proche de la face inférieure de la couche étalée ne sont pas suffisantes pour permettre la fusion totale des grains de poudre, empêchant ainsi leur coalescence. Cette étude de la coalescence a donc permis de montrer que, à partir du moment où les particules de poudre fondent totalement, ce sont les processus de diffusion et de dissolution des gaz³⁶ dans le polymère fondu qui limitent la densification, et non pas les mécanismes d'interdiffusion aux interfaces ou de coalescence.

³⁶ Donc de l'azote, les machines de frittages fonctionnant dans un environnement inerte.

V. Conclusion de la partie B

Au cours de cette partie B et dans un premier temps, une étude bibliographique a permis de rappeler les différentes théories et modèles associés concernant sur la cristallisation des polymères. Par ailleurs, les théories sur la diffusion des chaînes macromoléculaires dans les polymères thermoplastiques ont également été rappelées. Enfin le phénomène de coalescence des polymères fondus a été abordé et le modèle de Bellehumeur a été présenté.

Au cours du paragraphe consacré à la cristallisation, une des poudres de polyamide 12 que nous avons utilisées en frittage laser (l'Innov PA) a été étudiée de façon approfondie. Après une analyse de la structure cristalline de ce polymère par DRX, la caractérisation de la cristallisation isotherme a été effectuée par DSC et microscopie optique. Les résultats obtenus ont permis d'identifier un mode de germination sporadique pour notre polymère. De plus, les paramètres d'Avrami ont pu être calculés et la cristallisation isotherme modélisée grâce au modèle d'Avrami. Une bonne corrélation a été observée entre le modèle et les résultats expérimentaux. Cependant la cristallisation secondaire n'a pu être prise en compte.

La cristallisation non isotherme a ensuite été caractérisée par DSC et la théorie d'Ozawa a été utilisée pour la modéliser. Une bonne corrélation entre le modèle et l'expérience a été obtenue, mais uniquement en considérant la cristallisation primaire.

Ces deux modèles ont permis la construction de diagrammes TTT et nous ont permis de vérifier que lors du procédé de frittage laser, la cristallisation d'une couche venant d'être fondue n'intervenait pas immédiatement, et que le temps de maintien du polymère à l'état surfondu était relativement long. Ceci permet d'atteindre des taux de cristallinité et des tailles de sphérolites plus importants que dans d'autres procédés, injection en particulier, et contribue à l'interprétation des résultats de propriétés mécaniques que nous avons développée dans la Partie A.

Cependant, cette analyse est encore indirecte, et pour la valider, il serait nécessaire de mesurer expérimentalement un profil de température dans l'épaisseur des pièces en cours de fabrication. Ainsi, ces modèles permettraient de savoir à quel moment le polymère commence à cristalliser. Un ajustement des différents paramètres du procédé pourrait alors être entrepris afin d'éviter une cristallisation trop rapide et donc une distorsion des pièces.

Suite à l'étude de la cristallisation de l'Innov PA, une analyse rhéologique de ce polymère a été entreprise. Cette analyse nous a permis d'extraire les différents temps de relaxation terminaux de ce polymère à l'état fondu et pour différentes températures. Ces temps ont été déduits des diagrammes de Cole-Cole ainsi que de la loi de Carreau décrivant l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation. De ces temps de relaxation terminaux ont été déduits les temps de désengagement total d'une chaîne macromoléculaire moyenne, représentative du polyamide 12 constituant la poudre Innov PA, aux différentes températures. Ainsi il a été montré que la durée de séjour du polymère à l'état fondu est

largement suffisante pour permettre l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires et donc de supprimer l'interface entre les grains de poudres.

Enfin, l'étude du temps de coalescence de deux particules de poudre fondues a été étudiée expérimentalement et modélisée par l'intermédiaire du modèle de Bellehumeur. Ce modèle fait intervenir quatre paramètres : la viscosité limite, le temps de relaxation terminal, le rayon des particules et la tension de surface du polymère fondu. Ainsi, les trois premiers paramètres ayant été déterminés au cours des travaux présentés auparavant, la mesure de la tension de surface de l'Innov PA a été entreprise. Celle-ci a été caractérisée pour différentes températures à l'état solide, puis extrapolée pour les températures correspondant au polymère à l'état fondu. Les mesures expérimentales des temps de coalescence ont été effectuées pour différentes températures à l'aide d'une loupe binoculaire et d'une platine chauffante. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux issus de la modélisation. Un écart a été constaté entre le modèle et l'expérience notamment pour les temps correspondant à la fin de la coalescence, les temps de coalescence issus du modèle étant plus courts. Cela dit, au regard des temps de maintien à l'état fondu estimés lors du paragraphe B.3, les temps de coalescence obtenus, aussi bien expérimentalement que par la modélisation, sont suffisamment courts pour permettre la coalescence totale des grains de poudre au sein d'une couche. Ainsi, dans le cas du polyamide 12, il apparaît qu'au cours du frittage laser ce sont les processus de diffusion et de dissolution des gaz dans le polymère fondu qui limiteront la consolidation des pièces.

En conclusion, cette étude a montré qu'au cours du frittage laser du polyamide 12 la cristallisation n'intervenait pas en simultané de la fabrication d'une couche frittée, mais au contraire de façon retardée, et se déroulait sur des temps longs. Cette recristallisation, beaucoup plus lente que pour les procédés de fabrication traditionnels, est responsable du fort taux de cristallinité des pièces et du rayon élevé des sphérolites les constituant. La durée de maintien à l'état fondu, associée à cette lente recristallisation, permet l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires et donc la suppression de l'interface entre les grains de poudres. Elle favorise également la coalescence de ces mêmes grains. Ainsi, la porosité constatée dans les pièces n'est pas le fait d'une coalescence incomplète mais de la lenteur des processus de diffusion et de dissolution des gaz dans le polymère fondu.

CONCLUSION GENERALE

*Dans les sciences, le chemin est plus important
que le but. Les sciences n'ont pas de fin.*

Erwin Chargaff

Conclusion générale

Les procédés de **fabrication additive** permettent l'obtention de pièces dans un délai extrêmement réduit et ce quelque soit leur forme et leur complexité. Par conséquent, les applications potentielles pour ce type de procédé sont très larges et offrent de **nombreuses perspectives**. Parmi ces procédés, le **frittage laser** est le plus fiable et reste celui qui permet la fabrication de pièces dont le compromis entre les propriétés esthétique, dimensionnelle et mécanique est le plus satisfaisant, notamment pour les polymères. Cependant, malgré un fort potentiel, cette technologie est utilisée essentiellement pour la fabrication de prototypes ou dans des marchés de niche tels que le design ou l'aéronautique. La difficulté pour ce procédé à s'imposer sur le marché est due aux coûts très élevés des machines et des matières premières ainsi qu'à la qualité des pièces obtenues dont les propriétés mécaniques restent moins bonnes que celles des pièces injectées (notamment l'élongation à rupture) et parfois peu reproductibles.

Le projet collaboratif **Calypso**, dans le cadre duquel ce travail de thèse a été mené, a notamment pour objectif la **compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués au cours du frittage**, et **l'analyse des relations entre les caractéristiques des matériaux et les propriétés des pièces**, en interaction avec le procédé. La perspective est de définir des préconisations pour aider au **développement de nouvelles poudres de polymères** et donc de faciliter l'évolution de ce procédé vers la fabrication rapide. C'est dans cette optique que cette thèse s'est déroulée.

Dans une **première partie** l'influence des paramètres du procédé ainsi que des propriétés des poudres sur les propriétés finales des pièces a été étudiée.

Ainsi, trois poudres commerciales de **polyamide 12** (Duraform PA de 3D systems, PA 2200 d'EOS et Innov PA d'Exceltec) ont tout d'abord été caractérisées. Les **analyses granulométrique et morphologique des particules** ont révélé de fortes similitudes entre les poudres Duraform PA et PA 2200 par rapport à la poudre Innov PA. Le **comportement thermique** ainsi que les **propriétés physico-chimiques** de ces poudres ont également été étudiés. Là aussi de nombreux points communs ont pu être mis en évidence pour les poudres Duraform PA et PA 2200. La poudre Innov PA se distingue par sa stabilité thermique, par rapport aux deux autres qui post-condensent. Elle nous servira donc de référence dans la seconde partie de ce travail.

A la suite de cette caractérisation, les poudres Innov PA et Duraform PA ont été utilisées pour la fabrication de pièces types en faisant varier **l'énergie fournie à la poudre par le laser**.

Les pièces obtenues ont tout d'abord été caractérisées du point de vue de leur **microstructure**. Ainsi, dans un premier temps des mesures de **densité** par la méthode de la poussée d'Archimède ont révélé la présence de **porosité** dans les pièces quels que soient les paramètres utilisés lors du frittage. Ensuite une analyse par **tomographie aux rayons X** a permis de mettre en évidence de grandes différences entre les deux matériaux au niveau de la

taille et de la morphologie des pores constituant cette porosité. Ces différences proviennent de la distribution granulométrique des deux poudres et de la profondeur de pénétration du laser dans le lit de poudre, qui est liée à la densité apparente de ce dernier. Ainsi, une forte densité apparente réduit la taille des pores mais réduit également la profondeur de pénétration du laser, augmentant ainsi la porosité entre les couches étalées surtout lorsque l'énergie fournie est faible. Des analyses par microscopie optique et par DSC ont permis de révéler la présence de **grains natifs résiduels dans les pièces**. Ceux-ci sont logiquement concentrés à l'interface des couches étalées lors du procédé. Il s'est avéré que le taux de grains natifs dans les pièces frittées dépend lui aussi de la distribution granulométrique des poudres. Une distribution large implique la présence de particules de poudre au diamètre élevé favorisant la présence de grains natifs dans les pièces. Le **taux de cristallinité** des pièces va quant à lui dépendre des propriétés thermiques des poudres. En effet, une température de cristallisation du polymère plus faible va favoriser un taux de cristallinité élevé au sein des pièces ainsi qu'une taille de **sphérolites** plus large.

Après l'analyse de la microstructure des pièces, la caractérisation des **propriétés mécaniques** a été entreprise. Pour une même énergie fournie, un module de flexion plus important a été observé pour les pièces dont le taux de cristallinité est le plus élevé, ce qui était attendu. Pour l'élongation à rupture, il semble là aussi que ce soit le taux de cristallinité des pièces qui influence le plus cette grandeur. Ainsi, pour un même taux de porosité, les pièces dont le taux de cristallinité est le plus faible possèdent l'élongation à rupture la plus importante. Cela dit, la contribution de la taille et de la distribution des pores dans les pièces sur cette propriété n'a pu être clairement identifiée.

Suite à l'étude de l'influence de l'énergie fournie à la poudre par le laser, l'influence du **temps de séjour à l'état fondu** sur la microstructure et les propriétés finales des pièces a été étudiée. Ainsi, un deuxième lot de pièces en Innov PA a été réalisé de la même manière que précédemment mais pour une température du bac de frittage augmentée de 7°C. L'analyse de la **microstructure** de ces pièces a montré que dans ces conditions et pour une énergie fournie suffisamment élevée la porosité est presque totalement éliminée dans les pièces. Ainsi, le temps de séjour à l'état fondu joue un rôle dans l'élimination de la porosité par l'intermédiaire des effets de dissolution et de **diffusion des gaz** dans le polymère fondu. Au niveau des propriétés mécaniques, l'augmentation de la température du bac de frittage conduit à une augmentation du taux de cristallinité des pièces favorisant une augmentation du module élastique. De plus, le taux de porosité reste très faible dans toutes ces pièces, qui de ce fait ne se distinguent pas sur le plan de l'élongation à rupture des pièces frittées.

La dernière étude présentée dans cette première partie concerne l'influence du **vieillissement des poudres** lors de leur utilisation. La poudre PA 2200, qui a été choisie pour cette étude, a ainsi tout d'abord subi un vieillissement artificiel en étuve sous vide. Celui-ci a permis de mettre en évidence le phénomène de **perfection cristalline** qui intervient lors d'un séjour prolongé à haute température. Ce phénomène conduit à une augmentation de la température et de l'enthalpie de fusion de la poudre. De plus, la **post-condensation**, spécifique au polyamide

12 constituant cette poudre, conduit à une diminution de la température de cristallisation en raison de la diminution de la mobilité moléculaire.

Lors du frittage, la réutilisation de cette poudre n'a pas révélé de différence significative de la **microstructure**. Seul le **taux de cristallinité** diminue au fil des réutilisations, alors que l'indice de viscosité des pièces augmente en raison de la post-condensation. Ces deux phénomènes conduisent à une augmentation importante de l'élongation à rupture des pièces, phénomène d'autant plus marqué que l'énergie fournie à la poudre est élevée.

La **seconde partie** de cette thèse est consacrée aux **phénomènes fondamentaux** qui interviennent au cours du frittage et plus précisément la **cristallisation**, l'**interdiffusion des macromolécules** aux interfaces des grains fondus et la **coalescence**. Pour ces analyses, la poudre Innov PA a été choisie, celle-ci étant la seule à ne pas post-condenser.

Dans un premier temps l'étude de la cristallisation a été menée. Elle a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), mais aussi en plaçant une platine chauffante sous un microscope à lumière polarisée. La DSC a permis de quantifier la cinétique de cristallisation en mesurant des **températures et des temps de cristallisation** en fonction des conditions thermiques de celle-ci. Les expériences de cristallisation réalisées sous le microscope ont également permis de définir la **vitesse de croissance des sphérolites**. Ainsi, un mode de germination sporadique a été mis en évidence pour ce polymère. D'autre part, la variation de la vitesse de croissance des sphérolites avec la température a été décrite par l'équation **d'Hoffman-Lauritzen**. Un modèle cinétique utilisant ces dépendances thermiques et les théories classiques de la cristallisation des polymères (théories d'**Avrami**, et d'**Ozawa**) permet de décrire correctement la cinétique de cristallisation dans le cas isotherme et pour une vitesse de refroidissement constante. Finalement les **diagrammes TTT** correspondant ont pu être construits. De ceux-ci, et connaissant les différentes températures au sein de la machine de frittage, ont pu être déduits des temps de maintien du polymère à l'état fondu lors de la mise en forme des pièces.

Dans un second temps, une étude **rhéologique** en mode dynamique a permis de mesurer un **temps de relaxation long** caractéristique des chaînes macromoléculaires constituant le polyamide 12 de la poudre Innov PA. Ce temps de relaxation est issu de la construction d'un diagramme de Cole-Cole et de l'équation de Carreau. Il est assimilé au **temps de reptation** des longues chaînes macromoléculaires et donc au temps nécessaire pour supprimer l'interface entre les grains de poudres au moment de leur fusion. Ce temps de reptation est beaucoup plus faible que celui supposé de maintien à l'état fondu du polymère lors du procédé, démontrant ainsi que l'interface entre les grains de poudres est éliminée, ce qui présage d'un meilleur **soudage** des grains entre eux.

Enfin, un temps de **coalescence** des particules de poudre a été mesuré en plaçant une platine chauffante sous un microscope optique, puis modélisé par l'intermédiaire du modèle de Bellehumeur. Des différences ont été constatées entre le modèle et l'expérience, les temps obtenus expérimentalement étant globalement trois fois supérieurs à ceux issus de la modélisation. Cela dit les temps les plus longs, obtenus pour la température étudiée la plus

faible, restent inférieurs au temps de maintien à l'état fondu du polymère, ce qui permet le bon avancement de la coalescence.

Ainsi, cette seconde partie a permis de montrer que la **consolidation** des pièces lors du procédé de frittage du polyamide 12 était **totale**. Ceci explique les valeurs de résistance à la traction identique à celle obtenue pour des pièces injectées. En revanche la **très faible élongation à rupture** des pièces frittées s'explique par la très grande quantité de défauts dus à la porosité qu'elles contiennent, ainsi que par une plus grande rigidité due à un taux de cristallinité élevé.

En **conclusion**, ce travail contribue à une **meilleure compréhension** des différents mécanismes physico-chimiques intervenant au cours du frittage laser. Il permet en outre de faire le lien entre les propriétés des poudres, les paramètres du procédé, la microstructure des pièces obtenues et leurs propriétés finales. De nombreuses préconisations relatives à l'**optimisation** des propriétés des **poudres** pourront être déduites de ce travail et permettront le **développement de nouveaux matériaux** adaptés à ce procédé.

Perspectives

Ce travail a certes permis de mieux comprendre les mécanismes impliqués lors du procédé de frittage laser du polyamide 12, mais de nombreux points restent encore à élucider. Ainsi, plusieurs **perspectives** de travail sont à envisager afin d'accroître nos connaissances dans le domaine et d'améliorer encore ce procédé :

- Aucune étude n'a pu être entreprise sur la dissolution et la diffusion des gaz dans le polymère fondu. Or, ces mécanismes jouent un rôle important dans la densification des pièces. La compréhension de ceux-ci passe par une étude expérimentale sur la vitesse de dissolution de bulles de gaz dans le polymère fondu ainsi que par la modélisation de ce phénomène. L'objectif à terme étant d'**optimiser les températures de préchauffage** lors du frittage afin de garantir une durée de maintien du polymère à l'état fondu suffisante pour minimiser la porosité.

- Notre travail a permis d'élaborer un modèle de la cristallisation du polyamide 12 constituant l'une des poudres employées. Ainsi, mesurer et modéliser les températures atteintes par la matière fondue après le passage du laser, ainsi que l'évolution de cette température tout au long du procédé de fabrication permettra de **modéliser la cristallisation du polymère au cours du procédé**. L'objectif étant d'anticiper et d'éviter le phénomène « curling » couramment observé lors du procédé et de prévoir le taux de cristallinité final des pièces.

- Les raisons de la très faible élongation à rupture des pièces frittées, par comparaison à celles des pièces injectées, doivent être étudiées plus en profondeur. Au cours de nos travaux nous avons obtenu des pièces dont le taux de porosité était presque nul, malgré cela l'élongation à rupture n'a pas été améliorée significativement. L'étude des **mécanismes de**

rupture des pièces frittées pourrait permettre d'obtenir des réponses qui ouvriraient des perspectives quant à l'amélioration de cette propriété qui aujourd'hui fait le plus défaut à ces pièces.

- Tout notre travail s'est concentré sur le frittage du polyamide 12, par conséquent transposer cette étude à d'autres **polymères** est indispensable afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués et développer de nouveaux matériaux. Si les polymères amorphes ne semblent pas adaptés pour la fabrication de pièces fonctionnelles par frittage laser, d'autres polymères semi-cristallins mériteraient d'être étudiés pour cette application. En effet, plusieurs poudres à base de **polyamide 11** existent déjà dans le commerce, une poudre de **polypropylène** fut un temps commercialisée et plusieurs études ont déjà été entreprises par des groupes de recherches sur le **POM** ou le **PEEK**. Le **polyamide 6** est un autre candidat sérieux et l'étude menée par un des partenaires du projet Calypso donne de bonnes perspectives [Lucas 2010]. Les propriétés mécaniques des pièces obtenues sont similaires voir supérieures à celles des pièces injectées, hormis pour l'élongation à rupture, et la microstructure obtenue pour certaines pièces présente peu de porosité comme le montre la figure 1. Le facteur limitant l'utilisation de ce polymère à plus grande échelle est pour l'instant l'obligation d'utiliser une machine de frittage modifiée afin que celle-ci puisse fonctionner à plus haute température, le point de fusion du polyamide 6 étant de l'ordre de 215°C. Le développement d'**élastomère-thermoplastiques** est également envisagé par certains industriels.

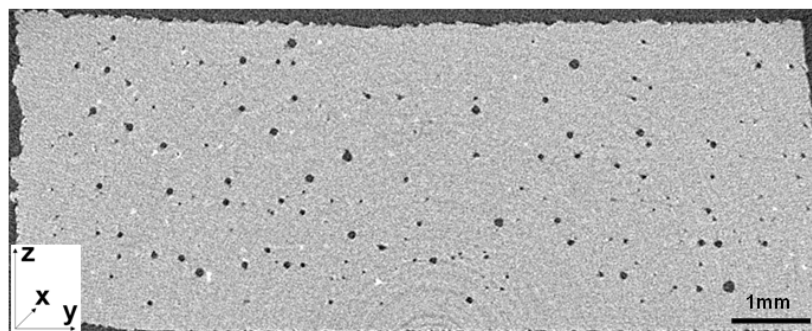


Figure 1 : Image obtenue par tomographie au rayon X de la microstructure d'un barreau de flexion fritté avec du polyamide 6

- Enfin, la société **Sintermask**, dont le consortium du projet Calypso s'est rapproché, tente depuis plusieurs années de développer une machine de frittage par **flashage infrarouge**³⁷. Ce procédé, similaire au frittage laser, utilise un flash produit par des lampes IR à travers un masque pour fondre les couches successives de poudre. Ce procédé présente potentiellement de nombreux avantages notamment au niveau de la vitesse de fabrication, mais il exige encore beaucoup de travaux de recherche et de développement.

³⁷ Le détail de cette technologie est disponible sur le site internet de la société : <http://www.sintermask.com>.

La compréhension des processus mis en jeu dans le frittage de polymères sous rayonnement thermique est un pas important pour le développement et la maîtrise de ces procédés de **rupture technologique** en plasturgie. Pour cette raison, nous envisageons de nombreuses suites possibles à ce travail de thèse tant sur le plan **expérimental** que **théorique**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [3D systems 2001] 3D Systems. *Guide to Materials: DuraForm Polyamide and DuraForm GF*. Manufacturer supplied users' guide. 2001.
- [Acierno 2005] S. Acierno, P. Van Puyvelde. *Rheological Behavior of Polyamide 11 with Varying Initial Moisture Content*. Journal of Applied Polymer Science, 97, 666–670, 2005.
- [Aharoni 1997] S. M. Aharoni. *N-nylons: their synthesis, structure and properties*. John Wiley & Sons, 1997.
- [Ajoku 2006] U. Ajoku, N. Saleh, N. Hopkinson, R. Hague, P. Erasenthiran. *Investigating mechanical anisotropy and end-of-vector effect in laser-sintered nylon parts*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 220, 1077-1086, 2006.
- [André 2007] C. André. *Modélisation quantitative du procédé de frittage sélectif par laser : relation paramètres/microstructure*. Thèse de doctorat EPFL, 2007.
- [Athreya 2010] S. R. Athreya, K. Kalaitzidou, S. Das. *Processing and characterization of a carbon black-filled electrically conductive Nylon-12 nanocomposite produced by selective laser sintering*. Materials Science and Engineering A, 527, 2637–2642, 2010.
- [Avrami 1939] M. Avrami. *Kinetics of phase change. I : General theory*. Journal of Chemical Physics, vol. 7, n° 12, 1103-1112, 1939.
- [Avrami 1940] M. Avrami. *Kinetics of phase change. II : Transformation-Time for random distribution of nuclei*. Journal of Chemical Physics, vol. 8, n° 2, 212-224, 1940.
- [Avrami 1941] M. Avrami. *Kinetics of phase change. III : Granulation, phase change, and microstructure*. Journal of Chemical Physics, vol. 9, n° 2, 177-184, 1941.
- [Ballistreri 1988] A. Ballistreri, D. Garozzo, M. Giuffrida, G. Impallomeni, G. Montaudo. *Primary thermal decomposition processes in aliphatic polyamides*. Polymer Degradation and Stability, 23, Issue 1, 25-41, 1989.
- [Baumann 2004] F. E. Baumann, S. Monsheimer, M. Grebe, W. Christoph, D. Heinrich, H. Renners, H. Scholten, T. Schiffer, J. Muegge, J. Chiovaro. *Polyamide powder with long-lasting, consistently good flowability*. US Patent 2004204531 (A1), 2004.

- [Beal 2009] V. E. Beal, R. A. Paggi, G. V. Salmoria, A. Lago. *Statistical evaluation of laser energy density effect on mechanical properties of polyamide parts manufactured by selective laser sintering*. Journal of Applied Polymer Science, 113, 2910-2919, 2009.
- [Belec 1995] L. Belec. *Mise en évidence de la contribution des phases amorphe et cristalline dans la déformation du polyamide 11 et du polyamide 12 autour de la transition vitreuse*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1995.
- [Bellehumeur 1998] C. T. Bellehumeur, M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos. *The role of viscoelasticity in polymer sintering*. Rheologica Acta, 37, 270-278, 1998.
- [Bousmina 1998] M. Bousmina, H. Qiu, M. Grmela, J. E. Klemberg-Sapieha. *Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools*. Macromolecules, 31, 8273-8280, 1998.
- [Cai 2010] J. Cai, C. Liu, M. Cai, J. Zhu, F. Zuo, B. S. Hs, R. A. Gross. *Effects of molecular weight on poly(ϵ -pentadecalactone) mechanical and thermal properties*. Polymer, 51, 1088–1099, 2010.
- [Carreau 1972] P. J. Carreau. *Rheological equations from molecular network theories*. Transactions of the Society of Rheology, 16, 99-127, 1972.
- [Caulfield 2007] B. Caulfield, P. E. McHugh, S. Lohfeld. *Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process*. Journal of Materials Processing Technology, 182, 477–488, 2007.
- [Childs 1999] T. H. C. Childs, M. Berzins, G. R. Ryder, A. E. Tontowi. *Selective laser sintering of an amorphous polymer – simulations and experiments*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 213, 333-349, 1999.
- [Childs 2001] T. H. C. Childs, A. E. Tontowi. *Selective laser sintering of a crystalline and glass-filled crystalline polymer: experiments and simulations*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 215/11, 1481-1495, 2001.
- [Chung 2004] H. Chung, S. Das. *Numerical modelling of scanning laser-induced melting, vaporization and resolidification in metals subjected to time-dependent heat flux inputs*. International Journal of Heat and Mass Transfert, 47, 4165-4175, 2004.

- [Chung 2006] H. Chung, S. Das. *Processing and properties of glass bead particulate-filled functionally graded Nylon-11 composites produced by selective laser sintering*. Materials Science and Engineering A, 437, 226–234, 2006.
- [Chung 2008] H. Chung, S. Das. *Functionally graded Nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering*. Materials Science and Engineering A, 487, 251–257, 2008.
- [Cojazzi 1973] G. Cojazzi, A. Fichera, C. Garbuglio, V. Malta, R. Zannetti. *The Crystal Structure of Polylauryllactam (Nylon 12)*. Die Makromolekulare Chemie, 168, 289-301, 1973.
- [Condotta 2005] M. R. Condotta. *Coulabilité des poudres cohésives : Mesure aux faibles contraintes, granulaires humides et application à une poudre industrielle*. Thèse de doctorat INP Toulouse, 2005.
- [De Gennes 1971] P. G. De Gennes. *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*. The Journal of Chemical Physics, 55:2, 572-579, 1971.
- [Dexter 1972] A. R. Dexter, D. W. Tanner. *Packing densities of mixtures of spheres with log-normal size distributions*. Nature Physical Science, 238, 31-32, 1972.
- [Dickens 1994] E. D. Dickens, G. A. Taylor, F. W. Kunig, A. J. Magistro, E. M. Weissman, T. R. Hradek. *Method of recovering recyclable unsintered powder from the part bed of a selective laser sintering machine*. United States Patent, 5304329, 1994.
- [Dickens 1996] E. D. Dickens Jr., D. Elmer, B. L. Lee, G. A. Taylor, A. J. Ng, Magistro, K. P. McAlea Hendra, P. F. Forderhase. *Sinterable semi-crystalline powder and near-fully dense article formed therewith*. United States Patent, 6136948, 1996.
- [Do 1987] C. H. Do, E. M. Pearce, B. J. Bulkin. *FT-IR spectroscopic study of the phot and photooxidative degradation of nylons*. Journal of Polymer Science A: Polymer chemistry, 25, 2301-2321, 1987.
- [Doi 1983] M. Doi. *Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model*. Journal of Polymer Science, 21, 667-684, 1983.
- [Doi 1986] M. Doi, S. F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford science, 1986.
- [Drummer 2010] D. Drummer, D. Rietzel, F. Künlein. *Development of a characterization approach for the sintering behavior of new*

- thermoplastics for selective laser sintering*. Physics Procedia 5, 533–542, 2010.
- [Eshelby 1949] J. D. Eshelby. Metallurgical Transactions. 1949; 185:806–807.
- [Evans 1945] U. R. Evans. *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*. Trans. Faraday Soc., vol. 41, 365-374, 1945.
- [Ferry 1980] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & sons, 1980.
- [Frenkel 1945] J. Frenkel. *Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension*. J. Phys. 1945; 9: 385-391.
- [Fushs 1996] K. Fushs, C. Friedrich, J. Weese. *Viscoelastic properties of narrow-distribution polymethyl methacrylates*. Macromolecules, 29, 5893-5901, 1996.
- [German 1989] R. M. German. *Introduction to particle packing*. Book “Powder packing characteristics”, 1989.
- [Gibson 1997] I. Gibson, D. Shi. *Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process*. Rapid prototyping journal, 3, number 4, 129-136, 1997.
- [Gogolewski 1980] S. Gogolewski, K. Czerniawska, M. Gasiorek. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 12 (polylauro lactam)*. Colloid & Polymer Science, 258, 1130-1136, 1980.
- [Gogos 2004] G. Gogos. *Bubble Removal in Rotational Molding*. Polymer. Engineering and Science, 44 (2), 388-394, 2004.
- [Goodridge 2010] R. D. Goodridge, R. J. M. Hague, C. J. Tuck. *An empirical study into laser sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)*. Journal of Materials Processing Technology, 210, 72–80, 2010.
- [Goodridge 2011] R. D. Goodridge, M. L. Shofner, R. J. M. Hague, M. McClelland, M. R. Schlea, R. B. Johnson, C. J. Tuck. *Processing of a Polyamide-12/carbon nanofibre composite by laser sintering*. Polymer Testing, 30, 94–100, 2011.
- [Goodridge 2012] R. D. Goodridge, C. J. Tuck, R. J. M. Hague. *Laser sintering of polyamides and other polymers*. Progress in Materials Science, 57, 229–267, 2012.
- [Gooijer 2004] J. M. de Gooijer, M. Scheltus, H. W. Lösch, R. Staudt, J. Meuldijk, C. E. Koning. *End group modification of polyamide-6*

- in supercritical and subcritical fluids Part 1: Amine end group modification with succinic anhydride*. Journal of Supercritical Fluids, 29, 129–152, 2004.
- [Gooijer 2004] J. M. de Gooijer, M. Scheltus, C. E. Koning. *End group modification of polyamide-6 in supercritical and subcritical fluids Part 2: Amine and carboxylic acid end group modification with 1,2-epoxybutane*. Journal of Supercritical Fluids, 29, 153– 164, 2004.
- [Graessley 1971] W. W. Graessley. *Linear viscoelasticity in entangling polymer systems*. Journal of Chemical Physics, 54 (12), 5143-5157, 1971.
- [Guerin 2004] V. Guerin. *Prédiction et compréhension de la densification des poudres commerciales d'alumine et de fer grâce à une approche par réseau de neurones artificiels*. Thèse de doctorat EPFL, 2004.
- [Henning 2000] C. Henning Clausen, D. J. Mickish, W. J. Nebe, S. R. Vaidya. *Laser sinterable thermoplastic powder*. US Patent 6110411, 2000.
- [Herrero 2001] M Herrera, G Matuschek, A. Kettrup. *Main products and kinetics of thermal degradation of polyamides*. Chemosphere, 42, 601-607, 2001.
- [Ho 2003] H. C. H. Ho, W. L. Cheung, I. Gibson. *Morphology and properties of selective laser sintered bisphenol A polycarbonate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 1850-1862, 2003.
- [Hoffman 1962] J. D. Hoffman, J. J. Weeks. *Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene*. Journal of Research of the National Bureau of Standards A : Physics and chemistry, 66A, 13 - 28, 1962.
- [Hoffman 1976] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen. *Treatise on solid state chemistry, chap. 7: The rate of crystallization of linear polymers with chain folding*. Plenum Press, New York, vol.3, 497-614, 1976.
- [Hoffman 1997] J. D. Hoffman, R. L. Miller. *Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment*. Polymer, 38, Issue 13, 3151-3212, 1997.
- [Hornsby 1992] P. R. Hornsby, A. S. Maxwell. *Mechanism of sintering between polypropylene beads*. Journal of Materials Science, 27 (9), 2525-2533, 1992.
- [Howard 1959] W. H. tarkweater, R. E Brooks. *Effect of Spherulites on t he Mechanical Properties of Nylon 66*. Journal of Applied Polymer Science, 1, issue No2, 236-239, 1959.

- [Humbert 2009] S. Humbert, O. Lame, G. Vigier. *Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity*. Polymer, 50, 3755-376, 2009.
- [Inoue 1973] K. Inoue, S. Hoshino. *Crystal structure of Nylon 12*. Journal of Polymer Science, 11, 1077-1089, 1973.
- [Ishikawa 1980] T. Ishikawa, S. Nagai, N. Kasai. *Thermal Behavior of α Nylon- 12*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 18, 1413-141, 1980.
- [Ishikawa 1981] T. Ishikawa, S. Nagai. *The $\gamma \rightarrow \alpha$ partial transformation in nylon 12 by drawing*. Die Makromolekulare Chemie, 182, 977-988, 1981.
- [Jain 2009] P. K. Jain, P. M. Pandey, P. V. M. Rao. *Effect of delay time on part strength in selective laser sintering*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 43, 117-126, 2009.
- [Jauffrès 2007] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, C. Chervin. *Mechanical and Physical Characterization of Polyoxymethylene Processed by High-Velocity Compaction*. Journal of Applied Polymer Science, 106, 488–497, 2007.
- [Jauffrès 2009] D. Jauffrès, O. Lame, G. Vigier, F. Doré, T. Douillard. *Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders*. Acta Materialia, 57, 2550 -2559, 2009.
- [Karsten 1989] T. Karsten, V. Rossbach. *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and 6,6*. Die Makromolekulare Chemie, 190, 3033 - 3053, 1989.
- [Kausch 1987] H. H. Kausch. *Polymer fracture 2nd edition*. Springer-Verlag, 1987.
- [Kim 1993] C. Y. Kim, Y. C. Kim, S. C. Kim. *Temperature dependence of the nucleation effect of sorbitol derivatives on polypropylene crystallization*. Polymer Engineering and Science, 33, 1445- 1450, 1993
- [Kim 2004] J. Kim, T. S. Creasy. *Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite*. Polymer Testing, 23, 629–636, 2004.
- [Kingery 1955] W. D. Kingery, M. Berg. *Study of the initial stage of sintering solids by viscous flow, evaporation, and self-diffusion*. Journal of Applied Physics, 26 (10), 1205-1212, 1955.

- [Koscher 2002] E. Koscher, R. Fulchiron. *Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics*. Polymer, 43, issue 25, 6931-6942, 2002.
- [Kohan 1995] M. I. Kohan. *Nylon plastics handbook*. Hanser, 1995.
- [Kolgomoroff 1937] A. N. Kolmogorov. *Théorie statique de la cristallisation des métaux*. Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Math, vol. n°1, 335, 1937.
- [Kontopoulou 1999] M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos. *Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding*. Polymer Engineering and Science, 39, No. 7, 1189-1198, 1999.
- [Kruth 2004] J. P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers. *Selective laser melting of iron-based powder*. Journal of Materials Processing Technology, 149, 616 – 622, 2004.
- [Kruth 2007] J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, T. H. C. Childs. *Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing*. CIRP Annals – Manufacturing Technology, 56, 730-759, 2007.
- [Kuczynski 1970] G. C. Kuczynski, B. Neuville, H. P. Toner. *Study of sintering of polymethylmetacrylate*. Journal of Applied Polymer Science, 14 (8), 2069-2077, 1970.
- [Lauritzen 1961] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman. *Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution*. Journal of Research of the National Bureau of Standards A: Physics and chemistry, 64A, 73 – 102, 1961.
- [Leigh 2010] D. K. Leigh. *LS production in a multiple platform environment*. Additive Manufacturing International Conference 2010.
- [Levchik 1992] S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino. *Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12*. Polymer Degradation and Stability, 36, Issue 1, Pages 31-41, 1992.
- [Li 2004] Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl, A. Earl. *Interparticle Van der Waals force in powder flowability and compactibility*. International Journal of Pharmaceutics, 280, 77-93, 2004.
- [Liu 2003] M. Liu, Q. Zhao, Y. Wang, C. Zhang, Z. Mo, S. Cao. *Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212*. Polymer, 44, Issue 8, 2537-2545, 2003.

- [Liu 2008] L.X. Liu, I. Bentham, J.D. Litster, E.T. White, T. Howes. *Effect of particule properties on the flowability of ibuprofen powders*. International Journal of Pharmaceutics, 362, 109-117, 2008.
- [Lontz 1964] J. F. Lontz. *Sintering of polymer material. Fundamental phenomena in the material sciences*, Vol. 1, Bonis and Hausner ed., Plenum Press, New-York, 1964.
- [Lucas 2010] P. E. Lucas, C. Corriol. *Réalisation d'article par fusion sélective de couches de poudre polymère*. Brevet WO 2010/063691 A2, 2010.
- [Luo 2002] S. Luo, D.T. Grubb, A.N. Netravali. *The effect of molecular weight on the lamellar structure, thermal and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerates)*. Polymer, 43, Issue 15, Pages 4159-4166, 2002.
- [Mailhos 1989] V. Mailhos-Lefievre, D. Sallet, B. Martel. *Thermal degradation of pure and flame-retarded polyamides 11 and 12*. Polymer Degradation and Stability, 23, Issue 4, 327-336, 1989.
- [Maire 2001] E. Maire, J. Y. Buffière, L. Salvo, J. J. Blandin, W. Ludwig, J. M. Lotang. *On the Application of X-ray Microtomography in the Field of Materials Science*. Advanced Engineering Materials, 3, No.8, 539-546, 2001.
- [Majewski 2008] C. E. Majewski, H. Zarringhalam, N. Hopkinson. *Effect of the degree of particle melt on mechanical properties in selective laser sintered Nylon-12 parts*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 222, 1055-1064, 2008.
- [Majewski 2009] C. E. Majewski, H. Zarringhalam, D. Toon, U. Ajoku, N. Hopkinson, M. P. Caine. *The use off-line part production to predict the tensile properties of parts produced by selective laser sintering*. Journal of Materials Processing Technology, 209, 2855-2863, 2009.
- [Maréchal 1993] P. Maréchal, R. Legras, J. M. Dekoninck. *Post condensation and oxidation processes in molten polyamide 6*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry. Vol. 31, 2057- 2067, 1993.
- [Martinoni 2005] R. Martinoni, P. Böhler. *Laser sintering processes using thermoplastic compositions*. Patent WO 2005/025839 A1. 2005.
- [Mazzoli 2007] A. Mazzoli, G. Moriconu, M. G. Pauri. *Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering*. Materials & Design, 8, n°3, 993-1000, 2007.

- [McAlea 1998] K. P. McAlea, P. F. Forderhasse, R. B. Booth. *Selective laser sintering of polymer powder of controlled particle size distribution*. US patent 5817206, 1998.
- [Mehta 1999] R. H. Mehta. *Physical constants of various polyamides*. Polymer Handbook, Wiley & sons, 1999.
- [Miyajima 2001] T. Miyajima, K-I. Yamamoto, M. Sugimoto. *Effect of particle shape on packing properties during tapping*. Advanced Powder Technology, 12, 117-134, 2001.
- [Monasse 1990] B. Monasse. *Les théories de la cristallisation des polymers*. Annales de chimie (Paris. 1914), vol. 15, n° 4-5, pp. 173-220, 1990.
- [Monsheimer 2004] S. Monsheimer, M Grebe, F. E. Baumann, W. Christoph, T. Schiffer, H. Scholten. *Laser sintering powder with improved recycling properties, process for its production, and use of the laser sintering powder*. United States Patent 0102539 A1, 2004.
- [Morgan 2004] R. Morgan, C. J. Sutcliffe, W. O'Neill. *Density analysis of direct metal laser re-melted 316L stainless steel cubic primitives*. Journal of Materials Science, 39, 1195 – 1205, 2004.
- [Msakni 2012] A. Msakni. Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2012.
- [Nakamoto 2009] T. Nakamoto, N. Shirakawa, Y. Miyata, H. Inui. *Selective laser sintering of high carbon steel powders studied as a function of carbon content*. Journal of Materials Processing Technology, 209, 5653–5660, 2009.
- [Nakamura 1972] K. Nakamura, K. Watanabe, K. Katayama, T. Amano. *Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers I: relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 16, 1077-1091, 1972.
- [Neil 2008] L. A. Neil, C. G. A. McFerran, T. McNally. *Nonisothermal and isothermal crystallization kinetics of nylon-12*. Journal of Applied Polymer Science, 110, 1043-1058, 2008.
- [Nelson 1993] J. C. Nelson, S. Xue, J. W. Barlow, J. J. Beaman, H. L. Marcus, D. L. Bourell. *Model of the selective laser sintering of bisphenol-A polycarbonate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32 (10), 2305–2317, 1993.
- [Nolan 1995] G. T. Nolan, P. E. Kavanagh. *Random packing of nonspherical particles*. Powder Technology, 84, 199-205, 1995.

- [Northolt 1972] M. G. Northolt, B. J. Tabor, J. J. Van Aartsen. *Polymorphism in Nylon 12*. Journal of Polymer Science Part A-2, 10, 191-192, 1972.
- [Oliveira 2007] M. J. Oliveira, G. Botelho. *Degradation of polyamide 11 in rotational moulding*. Polymer Degradation and Stability, 93, Issue 1, 139-146, 2008.
- [Oshima 1995] T. Oshima, Y. L. Zhang, M. Hirota, M. Suzuki, T. Nakagawa. *The effect of the types of mill on the flowability of ground powders*. Advanced Powder Technology, 6, 35-45, 1995.
- [Owen 1983] A. J. Owen, P. Kollross. *A note on the crystal structure of nylon-12*. Polymer Communications, 24, 303-306, 1983.
- [Ozawa 1971] T. Ozawa. *Kinetics of nonisothermal crystallization*. Polymer, 12, 150 – 158, 1971.
- [Pérot 2006] E. Pérot. *Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2006.
- [Pham 2008] D. T. Pham, K. D. Dotchev, W. A. Y. Yusoff. *Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 222, 2163-2176, 2008.
- [Plummer 2001] C. J. G. Plummer, J. E. Zanetto, P. E. Bourban, J. A. E. Månson. *The crystallization kinetics of polyamide-12*. Colloid Polymer Science, 279, 312-322, 2001.
- [Pohle 2007] D. Pohle, S. Ponader, T. Rechtenwald, M. Schmidt, K. A. Schlegel, H. Münstedt, F. W. Neukam, E. Nkenke, C. Von Wilmowsky. *Processing of Three-Dimensional Laser Sintered Polyetheretherketone Composites and Testing of steoblast Proliferation in vitro*. Macromolecular Symposia, 253, 65–70, 2007.
- [Rietzel 2011] D. Rietzel, M. Drexler, F. Kühnlein, D. Drummer. *Influence of temperature fields on the processing of polymer powders by means of laser and mask sintering technology*. Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings, University of Texas in Austin, 252-262, 2011.
- [Rimel 2000] J. T. Rimell, P. M. Marquis. *Selective laser sintering of ultra high molecular weight polyethylene for clinical applications*. Journal of Biomedical Materials Research, 53, 414-420, 2000.
- [Rosenzweig 1981] N. Rosenzweig, M. Narkis. *Sintering rheology of amorphous polymers*. Polymer Engineering and Science, 21 (17), 1167-1170, 1981.

- [Rouse 1953] P. E. J. Rouse. *A theory of linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers*. Journal of Chemical Physics, 21 (7), 1272-1280, 1953.
- [Rao 1972] M. A. Rao, J. L. Throne. *Principles of rotational molding*. Polymer Engineering and Science, 12, 237–264, 1972.
- [Salmoria 2007] G. V. Salmoria, J. L. Leite, C. H. Ahrens, A. Lago, A. T. N. Pires. *Rapid manufacturing of PA/HDPE blend specimens by selective laser sintering: Microstructural characterization*. Polymer Testing, 26, 361-368, 2007.
- [Schmidt 2007] M. Schmidt, D. Pohle, T. Rechtenwald. *Selective Laser Sintering of PEEK*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 56, Issue 1, Pages 205-208, 2007.
- [Scholten 2001] H. Scholten, M. W. Christoph. *Use of a Nylon-12 for Selective Laser Sintering*. United States Patent 6,245,281 B1, 2001.
- [Scribber 2006] E. Scribber, D. Baird, P. Wapperom. *The role of transient rheology in polymeric sintering*. Rheologica Acta, 45, 825-839, 2006.
- [Seguela 2005] R. Seguela. *Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 43, 1729-1748, 2005.
- [Senthilkumaran 2009] K. Senthilkumaran, P. M. Pandey, P. V. M. Rao. *Influence of building strategies on the accuracy of parts in selective laser sintering*. Materials and Design, 30, 2946–2954, 2009.
- [Shi 2004] Y. Shi, Z. Li, H. Sunn, S. Huang, F. Zeng. *Effect of the properties of the polymer materials on the quality of selective laser sintering parts*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications, 218, 247 -252, 2004.
- [Simchi 2006] A. Simchi. *Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features*. Materials Science and Engineering A, 428, 148–158, 2006.
- [Sohn 1968] H. Y. Sohn, C. Moreland. *The effect of particle size distribution on packing density*. Canadian journal of chemical engineering, 46, 162-167, 1968.

- [Suzuki 2001] M. Suzuki, H. Sato, M. Hasegawa, M. Hirota. *Effect of size distribution on tapping properties of fine powders*. Powder Technology, 118, 53-57, 2001.
- [Tcharkhtchi 1994] A. Tcharkhtchi, L. Audouin, J. M. Tremillon, J. Verdu. *Oxyluminescence of polyamide 12*. Polymer Degradation and Stability, 44, Issue 3, 335-341, 1994.
- [Tinson 2005] A. Tinson, E. Takacs, J. Vlachopoulos. *The effect of surface tension on the sintering of polyethylene copolymers and blends in rotational molding*. ANTEC Conference Proceedings, 1, 870- 874, 2004.
- [Tontowi 2001] A. E. Tontowi, T. H. C. Childs. *Density prediction of crystalline polymer sintered parts at various powder bed temperatures*. Rapid Prototyping Journal, 7, 180-184, 2001.
- [Turnbull 1949] D. Turnbull, J. C. Fisher. *Rate of nucleation in condensed systems*. Journal of Chemical Physics 17, 71-73, 1949.
- [Turnbull 1950] D. Turnbull, J. C. Fisher. *Kinetics of heterogeneous nucleation*. Journal of Chemical Physics 18, 198-203, 1950.
- [Wendel 2008] B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülder, E. Schmachtenberg. *Additive Processing of Polymers*. Macromolecular Materials and Engineering, 293, 799–809, 2008.
- [Williams 2005] J. M. Williams, A. Adewunmi, R. M. Schek, C. L. Flanagan, P. H. Krebsbach, S. E. Feinberg, S. J. Hollister, S. Das. *Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering*. Biomaterials, 26, 4817–4827, 2005.
- [Wohlers 2010] T. T. Wohlers. *Wohlers Report 2010: An in-depth global study on the advances in additive manufacturing technologies and applications*. Wohlers Associates, 2010.
- [Won 2000] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet and D. Chomier. *The crystallization kinetics of polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions: Effect of nucleating agent and pressure*. Polymer Engineering and Science, 40, No 9, 2058-2071. 2000.
- [Yan 2011] C Yan, Y Shi, L Hao. *Investigation into the differences in the selective laser sintering between amorphous and semi-crystalline polymers*. International Polymer Processing XXVI, 4, 416-423, 2011.
- [Yen 1992] K. Z. Y. Yen, T. K. Chaki. *A dynamic simulation of particle rearrangement in powder packings with realistic interactions*. Journal of Applied Physics, 71, 3164-3173, 1992.

- [Yu 1997] A. B. Yu, J. Bridgwater, A. Burbidge. *On the modelling of the packing of fine particles*. Powder Technology, 92, 185-194, 1997.
- [Zarringhalam 2006] H. Zarringhalam, N. Hopkinson, N.F. Kampermanb, J. J. de Vlieger. *Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12*. Materials Science and Engineering A, 435-436, 172-180, 2006.
- [Zarringhalam 2007] H. Zarringhalam. *Investigation into crystallinity and degree of particle melt in selective laser sintering*. Thèse de doctorat, université de Loughborough (UK), 2007.
- [Zheng 2006] H. Zheng, J. Zhang, S. Lu, G. Wang, Z. Xu. *Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al₂O₃/polystyrene composite prepared by SLS*. Materials Letters, 60, 1219–1223, 2006.
- [Zuiderduin 2003] W. C. J. Zuiderduin, D. S. Homminga, H. J. Huétink, R. J. Gaymans. *Influence of molecular weight on the fracture properties of aliphatic polyketone terpolymers*. Polymer, 44, 6361–6370, 2003.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DUPIN

DATE de SOUTENANCE : 5 juillet 2012

Prénoms : Stéphane

TITRE : ETUDE FONDAMENTALE DE LA TRANSFORMATION DU POLYAMIDE 12 PAR FRITTAGE LASER :
MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES ET RELATIONS MICROSTRUCTURE/PROPRIETES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAAISALXXXX

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères

RESUME : Les procédés de fabrication additive permettent, à partir d'un fichier de CAO, la fabrication de pièces complexes sans outillage, dans des délais de développement très courts et avec une grande flexibilité. Parmi les procédés de fabrication additive employés avec les polymères, le frittage laser de poudre vient en tête, car il permet d'obtenir des pièces avec de bonnes propriétés mécaniques. Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude et la compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués lors du procédé de frittage laser de poudres de polyamide 12.

Au cours du procédé de frittage laser de nombreux paramètres interviennent. Ainsi l'énergie fournie à la poudre par l'intermédiaire du rayon laser dépend de la puissance de celui-ci, de la vitesse de balayage et de l'espacement entre deux balayages successifs. De plus, le matériau subit un cycle thermique sévère : avant d'être frittée, la poudre est préchauffée. Puis, dans le bac de fabrication, la poudre non frittée ainsi que les pièces séjournent pendant toute la durée de la fabrication à des températures élevées. Cette histoire thermique entraîne un vieillissement et donc une modification des propriétés de la poudre ce qui complique sa réutilisation. L'influence de ces différents paramètres sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces finales a été mise en évidence. De plus l'utilisation de différentes poudres de polyamide 12 a permis l'identification des paramètres-clés de la matière vis-à-vis des mécanismes impliqués dans le procédé et des propriétés finales des pièces.

Le frittage laser des polymères semi-cristallins est régi par plusieurs mécanismes fondamentaux : la fusion des particules de poudre, l'interdiffusion des chaînes macromoléculaires aux interfaces, la coalescence des particules fondues, la densification et enfin la cristallisation. L'étude et la modélisation de la cristallisation ont été effectuées pour l'un des polyamides 12 employés au cours de cette thèse. De ce traitement théorique ont pu être déduits les temps de maintien du polymère à l'état fondu au cours du procédé. Dans une seconde phase, des analyses rhéologiques menées dans le cadre de la viscoélasticité linéaires des polymères à l'état fondu ont permis de déduire les temps d'interdiffusion des chaînes macromoléculaires. Par ailleurs, le processus de coalescence des particules de poudres à l'état fondu a été suivi expérimentalement et modélisé pour différentes températures. Ces temps ont été confrontés à la durée de maintien du polymère à l'état fondu et ont permis de confirmer la bonne consolidation obtenue lors du frittage du polyamide 12.

En conclusion, ce travail contribue à la compréhension des différents mécanismes physico-chimiques intervenant au cours du frittage laser : il permet d'explicitier de façon assez approfondie les relations entre les propriétés des poudres, les paramètres du procédé et les propriétés finales des pièces. De nombreuses préconisations relatives à l'optimisation des propriétés des poudres pourront être déduites de ce travail dans la perspective du développement de nouveaux matériaux adaptés à ce procédé.

MOTS-CLES : Polyamide 12, frittage laser, microstructure, tomographie aux rayons X, cristallisation

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Matériaux Polymères / IMP@INSA, UMR 5223, INSA de Lyon

Directeur de thèse: J. Y. CHARMEAU

Président de jury : P. MOGNOL

Composition du jury :

BARRES	Claire	Maître de Conférences (INSA Lyon)	Examinatrice
CHARMEAU	Jean-Yves	Professeur (INSA Lyon)	Directeur de thèse
FULCHIRON	René	Maître de Conférences HDR (Université de Lyon 1)	Examinateur
LAME	Olivier	Maître de Conférences (INSA Lyon)	Invité
LEFEBVRE	Jean-Marc	Directeur de recherche (Université de Lille 1)	Rapporteur
MOGNOL	Pascal	Professeur (ENS Cachan)	Examinateur
REGNIER	Gilles	Professeur (ENSAM)	Rapporteur